ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1866.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, successeur de MALLET-BACHELIER,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. WURTZ.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1866

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR L'UTILISATION ET LA DÉNATURATION DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DU CHLORURE DE CHAUX ET DE LA SOUDE ARTIFICIELLE;

PAR M. ÉMILE KOPP.

Dans une grande manufacture de produits chimiques, basée sur la fabrication de l'acide sulfurique, du sulfate de soude, de la soude caustique et carbonatée et du chlorure de chaux, la question des résidus est de la plus haute importance. En effet, en supposant que tout l'acide hydrochlorique produit soit utilisé pour la fabrication du chlorure de chaux, ces résidus représentent chaque jour des milliers de litres de solutions acides de chlorures de manganèse et de fer et des milliers de kilogrammes d'un mélange de sulfure de calcium, d'oxyde et de carbonate de chaux.

Que faire de ces résidus, surtout des résidus liquides, qui, lorsqu'ils imprègnent le sol ou se mélangent aux cours d'eau, y produisent des effets très-nuisibles et provoquent

des réclamations et des plaintes aussi vives que légitimes? Il faut nécessairement recourir à leur dénaturation pour les rendre inoffensifs. Mais en y procédant par voie directe, ce sont des opérations non-seulement très-gênantes, mais encore très-dispendieuses. Le grand nombre de propositions déjà faites à cet égard démontre combien la question est urgente et en même temps combien les solutions satisfaisantes sont difficiles à trouver. M. A.-W. Hofmann en a énuméré un certain nombre dans son remarquable *Rapport sur les produits chimiques de l'Exposition de Londres en* 1862.

Comme il l'a fait observer avec raison, la plupart des procédés proposés ne peuvent avoir pour résultat que l'utilisation d'une bien minime proportion de ces résidus.

Cela est surtout vrai pour la *charrée* ou le *marc* de soude, c'est-à-dire le résidu de la lixiviation de la soude brute. On a proposé de faire disparaître ce résidu en le traitant par l'acide hydrochlorique, de brûler l'hydrogène sulfuré dégagé pour le transformer en acide sulfureux et ce dernier en acide sulfurique, et de laisser écouler le chlorure de calcium neutre comparativement inoffensif.

Mais il est facile de démontrer que, même en affectant à cet usage tout l'acide hydrochlorique produit dans la fabrique, on ne pourrait traiter que la moitié de la charrée de soude. En effet, prenons une quantité donnée de sel marin Cl^2Na, qu'on transforme par l'acide sulfurique en sulfate de soude; en supposant qu'aucune trace de gaz chlorhydrique ne soit perdue, on obtiendra SO^3NaO et H^2Cl^2. Le sulfate de soude sert ensuite à la fabrication de la soude brute qui, lessivée, fournit le sel de soude.

Si le résidu de la lixiviation était simplement du sulfure de calcium SCa, on voit déjà qu'il faudrait absolument tout l'acide hydrochlorique recueilli pour le décomposer en H^2S et Cl^2Ca. Mais ce résidu est loin d'être du sulfure de calcium pur; il renferme, sur 2 équivalents de SCa, non

...nt de chaux vive CaO, mais encore ...tion de carbonate de chaux. Ces deux ... mélangées ou combinées au sulfure ... donc au moins autant d'acide hydro-...fure de calcium en réclame à lui ...n définitive, pour faire disparaître la ... faudrait au moins le double de tout ...e que la fabrique peut produire.

...roblème dans ce sens n'est donc pas

...l nous avons toujours cherché à rester ... la fois pratiques et réalisables au point ... tout en arrivant au résultat désiré, ...uité des derniers résidus qu'il faut né-...u laisser écouler. Nous avons pris pour ...résidus du chlore qui constituent les ré-...reux et les plus nuisibles, et nous avons ...turer par d'autres résidus sans valeur, en ...e temps des produits utilisables dont la va-...r et même surpasser les frais des opérations.

...ions pour recueillir les résidus de la fabrication du chlore.

(*Voir la Planche I.*)

...teliers de fabrication de chlorure de chaux, le ...réparé ordinairement dans des ballons en grès ...s citernes en pierre, pouvant être chauffés exté-...nt par la vapeur d'eau, en faisant réagir de l'acide ...lorique liquide concentré, marquant de 20 à ...és Baumé, sur du peroxyde de manganèse de diverses ...nances. Lorsque le dégagement de chlore a cessé, on ...écouler le liquide chaud des ballons ou des citernes ...s des rigoles qui sillonnent l'atelier du chlorure de ...aux.

Les rigoles peuvent être faites en pierres non attaqua-

bles par l'acide chlorhydrique, ou plus simplement en planches. Elles aboutissent toutes à un premier réservoir qui peut être en pierres de taille siliceuses, mais qu'on peut aussi remplacer plus économiquement par un vieux tonneau ou une cuve en bois encore étanche de 5 à 10 hectolitres de capacité.

On établit ce tonneau ou cette cuve de la manière suivante :

On creuse en terre un trou suffisamment grand et profond, et l'on recouvre le fond d'un lit de bonne argile grasse de 10 à 15 centimètres de hauteur. Sur ce lit on place très-exactement le fond du tonneau ou de la cuve, de manière qu'il repose partout sur l'argile et qu'il n'y reste pas de creux ou de vide. L'intervalle entre les parois du trou et du tonneau est ensuite comblé avec beaucoup de soin avec de l'argile aussi fortement comprimée que possible et s'élevant jusqu'au bord supérieur du réservoir.

Une cuve ainsi placée peut avoir ses cercles en fer rongés par l'action lente du liquide acide qui imprègne peu à peu complétement le bois, sans que la cuve cesse de rester étanche. On dispose de la même manière tous les tonneaux ou les cuves dont il sera question plus loin.

Une large entaille, pratiquée dans le bord supérieur de ce premier réservoir, reçoit la tête d'un canal en bois, à pente très-douce, mais auquel on donne la plus grande longueur possible ; une longueur de 80 à 100 mètres est très-convenable : à Dieuze il a 90 mètres de longueur. Pour éviter les fuites de ce canal, qui peut être sans inconvénient à ciel ouvert, on le place dans un lit d'argile, comme cela a été indiqué pour les cuves.

De distance en distance, par exemple tous les 20 mètres, des tonneaux se trouvent interposés sur le trajet du canal, de manière à permettre au liquide qui le traverse d'y déposer les matières solides mécaniquement entraînées.

Celles-ci se composent principalement de peroxyde de

t qui se retrouve de préfé-
; puis de sulfate de baryte,
ur 100 de chlorure de ba-
tonneau on place une caisse
pour y déposer les matières
à autre du tonneau. Cette caisse
re que le liquide de drainage
le canal; lorsqu'une certaine quan-
mulée dans la caisse, on la lave avec
lever.

ieure du canal aboutit à deux ou trois
n pierres de taille (grès ou granit). Des
les en bois permettent de faire écouler à
de, maintenant clair et limpide, quoique
nâtre assez foncé, dans l'un ou l'autre de ces
leur donne des dimensions telles, qu'ils puis-
une fois et demie à deux fois le volume des
lore produits en vingt-quatre heures. Ainsi, par
pour une production de 12,000 litres de résidus,
éservoir doit présenter une capacité de 18,000 à
litres. Pour des raisons qui seront signalées plus
est convenable de leur donner le plus de profon-
possible, par exemple 2 à 3 mètres. On peut remplir
que réservoir aux $\frac{4}{5}$ ou $\frac{5}{6}$ de la hauteur.

Le liquide des résidus du chlore qui s'y accumule marque environ 32 degrés Baumé et se compose essentiellement : d'une certaine quantité de chlore libre, d'une assez forte proportion d'acide hydrochlorique libre, de solutions de perchlorure de fer, de sesquichlorure et de chlorure de manganèse; plus, de chlorures de baryum (surtout si l'on fait usage du peroxyde de manganèse de Romanèche), de calcium, de magnésium, d'aluminium et de traces de chlorures de cobalt et de nickel.

D'après une analyse de M. W. Hofmann, les résidus limpides de la fabrique de produits chimiques de Dieuze,

marquant 32 degrés Baumé à 15 degrés de température, renferment :

Chlorure manganeux...........	24,70
Chlorure ferrique..............	2,50
Chlorure barytique.............	1,30
Chlore libre....................	0,07
Acide hydrochlorique libre......	3,60
Eau..........................	67,83
	100,00

II. — Déchloration des résidus de chlore.

Le premier traitement qu'on fait subir à ces liqueurs a pour but d'enlever l'excès de chlore et de ramener le perchlorure de fer et le sesquichlorure de manganèse à l'état de protochlorures. On y arrive en introduisant dans la liqueur, graduellement et par petites portions à la fois, de la charrée ou du marc de soude brute lessivé. A cet effet on dispose sur l'un des bords du réservoir, de manière à le surplomber un peu, un canal en bois d'une longueur suffisante pour s'élever le long d'un talus dans une direction inclinée, à plusieurs mètres au-dessus du réservoir. Au moyen d'une longue perche terminée par une rondelle en bois, un ouvrier pousse la charrée de soude le long du canal et la fait tomber dans la liqueur. Au même instant il s'y opère une décomposition qui se manifeste par une forte agitation du liquide. La charrée de soude étant formée essentiellement d'un mélange de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et d'une certaine quantité de chaux hydratée, plus, de débris de coke et de quelques matières terreuses, est vivement attaquée par l'acide hydrochlo-ne avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré et de gaz e carbonique. La charrée de soude tombant immédia-ht au fond du réservoir, ces gaz traversent toute la n produisant une effervescence assez vive, due iiquement à du gaz carbonique qui se dégage

dans l'atmosphère. En effet, l'hydrogène sulfuré, à mesure qu'il prend naissance et qu'il tend à se dissoudre dans la liqueur, est aussitôt décomposé, soit par le chlore libre, soit par les sesquichlorures de fer et de manganèse; son hydrogène se combine au chlore, formant de l'acide chlorhydrique, tandis que le soufre est mis en liberté; dans les premiers instants il peut se former un peu de chlorure de soufre (ce que semble indiquer l'odeur de la liqueur; mais celui-ci ne tarde pas à être décomposé lui-même, soit par l'eau, soit par l'hydrogène sulfuré. Il ne serait même pas impossible qu'une petite quantité de bisulfure d'hydrogène pût prendre naissance momentanément dans ces conditions.

On continue l'addition de charrée de soude jusqu'au moment où la liqueur perd sa teinte jaunâtre et devient incolore; à ce moment l'hydrogène sulfuré, n'étant plus détruit, commence à se dégager. Si par accident on avait ajouté trop de charrée de soude, et si la liqueur répandait une forte odeur d'œufs pourris, on y remédierait en faisant couler dans le réservoir une certaine quantité de résidus de chlore frais, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait de nouveau complétement disparu.

Lorsque cette opération est faite avec soin et lorsque l'addition de charrée de soude n'a lieu que par petites portions à la fois, le dégagement d'hydrogène sulfuré peut être évité à peu près complétement. On comprend facilement que sa destruction est facilitée par la profondeur du réservoir, l'hydrogène sulfuré étant décomposé d'une manière d'autant plus certaine et plus complète qu'il a une colonne plus haute de solution de perchlorure de fer ou de sesquichlorure de manganèse à traverser. Rien n'empêche d'ailleurs d'arrêter l'introduction de la charrée de soude lorsqu'il ne reste plus qu'une très-petite quantité de sesquichlorure de fer ou de manganèse dans la liqueur, point que l'expérience apprend facilement à connaître.

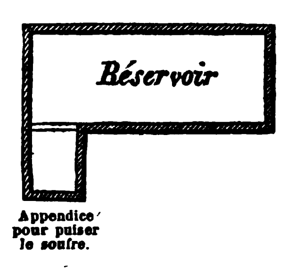
La disposition suivante permettrait de déchlorer complétement les liqueurs sans que le dégagement d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré (qu'il serait difficile d'éviter dans ce cas, puisque le gaz carbonique tend à l'entraîner et à le soustraire à l'action de la liqueur, surtout dans la dernière phase de l'opération) puisse produire le moindre inconvénient.

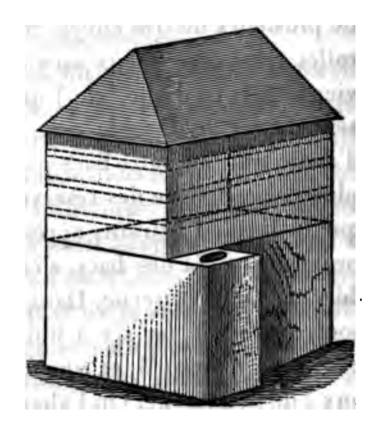
Sur les parois des réservoirs on construirait en briques des murs de quelques mètres de hauteur, bien reliés aux angles et surmontés d'une toiture aussi légère que possible. Le tout ressemblerait à une maisonnette sans porte ni fenêtre, dont le réservoir constituerait la cave. A l'intérieur on disposerait, sur plusieurs rangs de poutrelles superposés et distants d'environ 1 mètre, un treillis de lattes garni de paille, et sur le lit de paille une couche poreuse de peroxyde de fer hydraté de quelques décimètres de hauteur.

L'hydrogène sulfuré, traversant plusieurs couches pareilles, serait évidemment absorbé avec formation de sulfure de fer, tandis que l'acide carbonique se dégagerait seul. Plus tard le dégagement d'hydrogène sulfuré ayant cessé, et l'air ayant accès dans la maisonnette, le sulfure de fer s'oxyderait en formant de nouveau de l'hydrate de peroxyde de fer mélangé de soufre mis en liberté. Ce n'est donc qu'au bout d'un temps assez prolongé qu'il faudrait renouveler les couches absorbantes, et la matière extraite, étant alors constituée par de l'oxyde de fer mélangé avec une très-forte proportion de soufre, pourrait être utilisée comme source de soufre et brûlée dans les fours à pyrite. On opérerait en un mot, comme cela se pratique pour le gaz de l'éclairage, dont on opère la purification au moyen de l'hydrate de peroxyde de fer.

Il est évident qu'on pratiquerait dans les murs en briques les ouvertures nécessaires (fermées d'ailleurs par des portes), soit pour l'introduction de la charrée, soit pour le siphonnage du liquide, soit pour l'extraction du soufre.

On faciliterait cette dernière opération en donnant au fond des réservoirs une légère inclinaison et ménageant au point le plus déclive une cavité de quelques décimètres de profondeur qui servirait à enlever jusqu'aux dernières portions de soufre précipité. Rien n'empêcherait d'ailleurs de faire de cette espèce de puits un appendice du réservoir, en dehors de la partie couverte, et qui serait ordinairement fermé par un couvercle joignant exactement, ou mieux encore à fermeture hydraulique.





Quoi qu'il en soit, l'introduction de la charrée ayant cessé, le soufre précipité se rassemble assez rapidement en gros flocons qui se déposent au bout de très-peu de temps au fond du réservoir, tandis que le liquide devient clair, incolore, et présentant tout au plus une faible apparence opaline due à un peu de soufre très-divisé en suspension.

Au bout de six heures déjà, la précipitation est complète et la liqueur prête à être siphonnée dans une citerne placée près des réservoirs, et à un niveau un peu plus bas.

En siphonnant la liqueur, on a soin de s'arrêter au moment où l'on arrive à la couche de soufre précipité. On prend du reste la précaution de placer le siphon dans la

partie du fond du réservoir qui est la plus élevée, et d'employer un siphon légèrement recourbé à l'extrémité par laquelle entre la liqueur.

Le soufre précipité se présente sous forme de pâte assez liquide pour pouvoir être enlevée, soit au moyen de poches, soit même par une pompe, système Letestu. Le petit puits pratiqué à la partie la plus déclive du réservoir permet d'extraire le soufre assez complétement. Quel que soit le mode d'extraction, le soufre est versé ou conduit par un canal dans des bacs filtrants. Ces bacs sont des caisses en bois à double fond, percées de petits trous, d'une capacité de plusieurs mètres cubes. Sur le double fond on place des toiles grossières (vieux sacs de nitrate de soude, restes de vieux tapis en laine, etc.) qui retiennent le soufre et laissent filtrer le liquide qui l'imprègne. Il est nécessaire d'avoir trois à quatre bacs pareils, qu'il est utile d'avoir le plus près possible des réservoirs, et placés assez haut pour que le liquide filtrant, après s'être rassemblé sur le fond proprement dit des bacs, s'en écoule par un conduit et se déverse dans la citerne. Dans ces bacs on peut accumuler le soufre produit par six à huit opérations de déchloration, c'est-à-dire jusqu'à ce que le bac soit rempli à peu près aux $\frac{7}{8}$ de sa hauteur. On l'abandonne un ou deux jours pour laisser bien drainer la liqueur qui imprègne le soufre, et l'on procède ensuite au lavage du soufre par déplacement, en remplissant le bac complétement d'eau pure. Les premières eaux de lavage acides coulent encore dans la citerne; mais lorsque par suite de lavages plusieurs fois répétés elles sont devenues très-faibles, on les fait écouler dans un fossé assez grand, muni à son extrémité d'un barrage formant déversoir. Dans ce fossé, on les traite par de la chaux vive hydratée (gravois de chaux, constituant les résidus trop compactes de la préparation de l'hydrate de chaux pour les chambres à chlorure de chaux), qui non-seulement sature la minime quantité d'acide encore libre

existant dans ces eaux de lavage, mais décompose même les chlorures manganeux et ferreux, de manière que ce n'est que du chlorure de calcium entraînant un peu d'oxydes manganeux et ferreux tout à fait inoffensifs, qui puisse s'écouler du déversoir dans le lit de la rivière.

Le soufre ainsi partiellement lavé, après qu'on l'a laissé drainer encore pendant plusieurs jours (c'est pour ne pas être gêné dans ces opérations, et pour avoir le temps de laver le soufre et de le laisser s'égoutter le plus parfaitement possible, qu'il est nécessaire d'avoir une série de bacs filtrants à soufre), est enlevé à la pelle, chargé dans des tombereaux et conduit au *parc au soufre*.

Nous désignons par ce nom un emplacement spécialement préparé à cet effet, où le soufre exposé pendant plusieurs mois à la pluie et à la rosée puisse se laver complétement et devenir apte à être brûlé dans les fours desservant les chambres de plomb à acide sulfurique. Pour cela, on choisit un sol poreux, qu'on peut aussi préparer au moyen de gravier, de sable, de crasses et d'escarbilles de houille, etc.; on le nivelle assez exactement et on le recouvre de vieilles planches. Il est utile de clore le parc par une cloison en planches, et de le sous-diviser de la même manière en compartiments. On y dépose le soufre en couches de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ mètre de hauteur.

Pendant la saison pluvieuse, le soufre s'y lave parfaitement, l'action des rosées, des brouillards et de la pluie étant facilitée par la nature déliquescente des sels (chlorures de manganèse et de calcium) qui l'accompagnent. Il se dessèche assez bien pendant l'été pour pouvoir être brûlé directement, ou du moins pour n'exiger qu'un séjour peu prolongé dans un endroit chaud et couvert, avant de servir à la fabrication de l'acide sulfurique.

C'est du soufre impur, mais renfermant environ 60 pour 100 de soufre pur. Les impuretés consistent en matières terreuses, un peu de coke, etc.

Si l'on désire utiliser le soufre plus promptement, rien n'empêche de le laver assez complétement dans les bacs, dont il faut alors multiplier le nombre, ou d'opérer le lavage par décantation dans de grandes cuves spécialement consacrées à cet usage. Le soufre, après lavage, est mis à égoutter et entassé dans un endroit couvert et chaud sur un sol poreux. Il se dessèche assez facilement lorsqu'il a été suffisamment lavé. Le procédé de purification le plus simple et le plus rapide, consiste dans la fusion du soufre humide et impur dans une chaudière autoclave.

Pour déterminer combien les résidus de chlore de la préparation du chlorure de chaux peuvent fournir de soufre, on fit passer à travers 1,275 grammes ou 1 litre de liqueur marquant 32 degrés Baumé un excès d'hydrogène sulfuré. Il y eut précipitation de 3^{gr},60 de soufre (dont 3,19 provenant du chlorure ferrique ramené à l'état de chlorure ferreux, et 0,41 du chlore libre).

10,000 litres de résidus peuvent donc fournir 36 kilogrammes de soufre (W. Hofmann).

III. — Saturation.

Revenons maintenant au liquide encore acide qui a été simplement siphonné dans la citerne.

Ce liquide renferme encore, outre l'acide hydrochlorique libre primitivement contenu dans le résidu de chlore, et dont une partie a été absorbée par la charrée de soude, celui qui a pris naissance par suite de la décomposition de l'hydrogène sulfuré ($Cl^6Fe^2 + H^2S = 2[Cl^2Fe] + S + H^2Cl^2$), plus les chlorures manganeux, ferreux, barytique, calcique, etc.

Lorsqu'on a fait usage de peroxyde de manganèse de Romanèche pour la préparation du chlore, la proportion de chlorure de baryum dans le liquide est souvent assez considérable pour que ce sel cristallise en grosses lamelles sur les

parois de la citerne, lorsque la température de la liqueur vient à se rapprocher de o degré.

Il paraît que la solubilité du chlorure de baryum est diminuée par la présence, dans la liqueur, du chlorure de calcium qui a pris naissance dans l'opération de la *déchloration;* car sans cela on devrait plutôt supposer que le liquide est devenu apte à tenir en solution une plus forte proportion de chlorure barytique, à cause de la disparition d'une certaine quantité d'acide hydrochlorique libre, qui, comme on le sait parfaitement, précipite facilement le sel de sa solution aqueuse neutre et suffisamment concentrée.

On observe fréquemment au fond de la citerne un dépôt blanc qui, recueilli et lavé à l'eau froide jusqu'à ce qu'il ne soit plus guère acide, a été trouvé composé de près de 97 pour 100 de chlorure de baryum cristallisé et de 3 pour 100 d'impuretés insolubles.

Le liquide est pompé par une pompe en plomb ou en gutta-percha depuis la citerne, dans un grand réservoir ou une grande cuve, pour y être complétement neutralisé par un excès de charrée de soude.

Les dispositions de la cuve à saturation, telles qu'elles ont été imaginées par M. Carteron, chimiste à Dieuze, sont les suivantes :

Les cuves (il y en a quatre, chacune pouvant contenir environ 40 à 45 hectolitres) sont en bois, cerclées de forts cercles en fer, et ayant un diamètre un peu plus grand vers le fond. Le couvercle des cuves est en bois, mais complétement garni de feuilles de plomb qui retombent circulairement tout autour du bord et en rentrant un peu, de manière à former un rebord tombant qui descend d'environ 40 centimètres dans la cuve et s'applique assez exactement contre les parois intérieures.

En remplissant la cuve de liquide jusqu'à une distance d'environ 30 centimètres du bord supérieur, la garniture en plomb du couvercle plonge de 10 centimètres dans le

liquide et constitue une fermeture hydraulique parfaite. L'espace de 30 centimètres qui existe dans la cuve remplie, entre le niveau du liquide et le couvercle, est tout à fait suffisant pour contenir l'effervescence produite par le dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le couvercle est percé de plusieurs ouvertures : l'une, à fermeture hydraulique, sert à l'introduction du liquide dans la cuve; une seconde reçoit le tuyau par lequel se dégage l'hydrogène sulfuré : ce tuyau, qui est en plomb, est fixe et soudé au plomb du couvercle. Enfin, la troisième ouverture, plus large, reçoit un tube d'environ 20 centimètres de diamètre, qui plonge jusqu'au-dessous du niveau du liquide, où il est légèrement courbé à angle droit, pour empêcher que les bulles d'hydrogène sulfuré ne puissent s'y introduire en remontant depuis le fond du liquide. Ce tube sert à l'introduction de la charrée de soude. Il se continue à environ 50 centimètres au-dessus du couvercle auquel il est soudé et s'évase à la partie supérieure sous forme d'entonnoir.

Pour empêcher autant que possible le dégagement d'hydrogène sulfuré par ce tube, on y a adapté à l'intérieur, au-dessous de l'entonnoir, un obturateur formé de deux disques, se coupant à angle droit et dont les bords frottant contre les parois du tube sont garnis de caoutchouc vulcanisé. Sur la ligne d'intersection des disques se trouve l'axe, qu'on peut faire tourner au moyen d'une manivelle se mouvant sur un cercle en fer à encoches, où un ressort tend à faire pénétrer la manivelle. Les encoches correspondent à des positions de l'obturateur fermant exactement le tube.

On jette la charrée de soude pulvérisée et humide dans l'entonnoir; elle tombe dans deux des compartiments de l'obturateur et, lorsqu'on tourne ce dernier d'une demi-circonférence, est amenée dans l'intérieur du tube, tombe dans le liquide, et, sortant par la partie recourbée de ce tube, arrive au fond de la cuve.

Chaque cuve reçoit encore par la paroi en bois, à peu de distance du fond, un tuyau en plomb par lequel on y fait arriver un courant de vapeur; enfin l'ouverture de décharge, fermée par un gros robinet ou par un tampon, se trouve placée le plus près du fond et tournée en avant, pour permettre l'écoulement du liquide saturé, dans un grand canal en bois. Chaque cuve est également munie d'un tube en verre indicateur du niveau du liquide.

Les tuyaux de dégagement d'hydrogène sulfuré des quatre cuves de Dieuze, présentant les dispositions décrites, aboutissent à un tuyau plus grand, qui mène l'hydrogène sulfuré dans un cylindre laveur, où le gaz traverse sous une pression de seulement 1 à 2 centimètres d'eau, soit de l'eau pure, soit une solution de polysulfure de calcium; de là le gaz se rend au brûleur, pour y être oxydé, soit en eau et soufre, soit en eau et gaz sulfureux. On introduit la charrée de soude dans la liqueur acide déchlorée, tant qu'il se dégage sensiblement de l'hydrogène sulfuré, et ordinairement même on ajoute un léger excès de charrée. Sous l'influence du jet de vapeur qui échauffe la liqueur tout en la mettant en mouvement, on arrive assez facilement à neutraliser presque tout l'acide et à obtenir une solution de chlorures de manganèse, de fer et de calcium à peu près neutre.

Le système de cuves dont nous venons de donner la description présente l'inconvénient d'exiger trop de main-d'œuvre pour l'introduction de la charrée de soude dans les cuves, et comme en outre, malgré la garniture des obturateurs en caoutchouc vulcanisé, il est difficile d'éviter tout échappement d'hydrogène sulfuré, les ouvriers sont exposés à en respirer de minimes quantités qui finiraient par les incommoder.

En effet, on a observé, à Dieuze, ce fait non encore signalé, qu'une atmosphère très-légèrement imprégnée d'hydrogène sulfuré finit par déterminer une inflammation des

yeux, qui disparaît du reste facilement sous l'influence de lotions faiblement astringentes (sous-acétate de plomb), ou en discontinuant le travail pendant un à deux jours. Il ne serait pas impossible que cette action irritante fût déterminée non pas seulement par l'hydrogène sulfuré, mais par un peu de bisulfure d'hydrogène, ou de chlorure de soufre, mécaniquement entraînés par les gaz. Pour ces raisons, il est préférable de remplacer les cuves multiples par une seule cuve présentant les dispositions suivantes.

APPAREIL A DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE SULFURÉ, SIMPLIFIÉ ET PERFECTIONNÉ.

Il consiste en une grande chambre en plomb à soudure autogène, dont les feuilles sont maintenues et garanties contre la pression intérieure par un bâti en charpente, revêtu intérieurement de planches contre lesquelles s'adossent les feuilles de plomb.

Cette chambre aura convenablement la forme d'un prisme droit à base carrée, dont la base présente une surface de 9 mètres carrés, et dont la hauteur est de $3^m,50$ à 4 mètres. Elle pourra donc contenir environ 30,000 litres de liqueur déchlorée. L'expérience de plusieurs mois a démontré que cette liqueur n'attaquait point le plomb.

Tout près du fond se trouve une ouverture circulaire ou carrée, d'environ 20 centimètres de diamètre, fermée au moyen d'un disque garni de caoutchouc vulcanisé, pour pouvoir vider la chambre complétement. Une autre ouverture circulaire placée à 30 centimètres environ du fond, plus petite que la précédente (de 10 centimètres de diamètre, par exemple), et munie d'un robinet, sert à l'écoulement du liquide sans entraîner les matières solides qui pourraient se trouver au fond.

Le couvercle en plomb qui ferme la partie supérieure est également hermétiquement soudé au reste de la chambre et est consolidé par des attaches fixées sur des traverses se

reliant au bâti latéral. Ce couvercle est percé des ouvertures suivantes :

1° Un grand trou d'homme de 1 mètre de diamètre. Ce trou est fermé par un disque en tôle légère, bien vernie ou plombée, dont les bords sont rabattus de manière à entrer dans une rainure circulaire de 30 centimètres au moins de hauteur, qu'on remplit d'eau de chaux ou de chlorure de calcium un peu alcalin. Il y a ainsi fermeture hydraulique parfaite.

Le couvercle du trou d'homme fait fonction de soupape de sûreté, dans le cas où un mélange explosif prendrait feu dans la chambre. Il serait facilement projeté en l'air et livrerait passage au gaz. Nous citerons plus loin les expériences qui démontrent que d'après les dispositions de l'appareil et d'après la manière dont on le fait fonctionner, ces explosions sont presque impossibles et ne peuvent d'ailleurs jamais présenter une grande intensité.

A côté du trou d'homme, se trouvent :

2° L'ouverture (à fermeture hydraulique) par laquelle le liquide coule dans le réservoir ;

3° Le tuyau de dégagement de l'hydrogène sulfuré ;

4° Le tube par lequel on peut faire arriver le jet de vapeur dans l'intérieur de l'appareil ;

5° L'appareil d'alimentation de la chambre avec la charrée de soude. Cet appareil est en tôle forte et suffisamment grand pour renfermer toute la charrée nécessaire pour saturer complétement l'acide hydrochlorique libre de 30,000 litres de liqueur déjà déchlorée. C'est une caisse à parois verticales, rétrécie vers le haut, de manière à pouvoir y être fermée facilement par un couvercle à fermeture hydraulique. Vers la partie inférieure, deux des parois se rapprochent également vers le point où se trouve l'ouverture par laquelle le réservoir communique avec l'intérieur de la chambre. Toutes les parties doivent être bien boulonnées et rodées de manière à ne point présenter de fuites et à ne

pas permettre au gaz hydrogène sulfuré de se dégager dans l'atmosphère.

Au-dessus de l'ouverture est disposée une espèce de vis d'Archimède dont l'axe passe par deux boîtes à étoupes bien étanches. Une transmission permet de faire mouvoir mécaniquement cette vis. Par son mouvement de rotation, la vis entraîne constamment la charrée vers l'ouverture et la fait tomber dans l'intérieur de l'appareil, en contact avec la liqueur déchlorée acide.

Rien n'empêche d'adapter à l'ouverture un tube en plomb, légèrement recourbé à angle droit et plongeant de quelques décimètres dans le liquide.

On fait fonctionner l'appareil de la manière suivante (nous supposons que tout soit vide). La pompe qui puise la liqueur déchlorée dans la citerne la déverse dans la chambre en plomb, jusqu'à ce que celle-ci soit remplie aux $\frac{7}{8}$. La hauteur du liquide est indiquée par un tube indicateur en verre, placé comme à une chaudière à vapeur.

D'un autre côté on remplit de charrée de soude l'appareil d'alimentation. On ferme le trou d'homme, l'ouverture d'accès du liquide et l'ouverture de l'appareil d'alimentation; on ouvre le robinet du tuyau de dégagement de l'hydrogène sulfuré et on lance un jet de vapeur oblique dans la chambre de manière à en porter la température à 30 degrés centigrades environ, et à y déterminer un mouvement de rotation. On met en mouvement la vis d'Archimède, et la charrée de soude tombe lentement, graduellement et régulièrement dans la liqueur. Quelques coups de marteau frappés de temps à autre contre les parois en tôle de l'appareil d'alimentation empêchent des creux et des voûtes dans la charrée de soude humide qui, du reste, doit avoir été broyée de manière à ne pas présenter de gros morceaux.

L'hydrogène sulfuré se dégage régulièrement, mélangé d'une certaine proportion d'acide carbonique provenant de

la décomposition simultanée du sulfure de calcium et du carbonate de chaux existant dans la charrée. Le rapport des deux gaz dans ces circonstances est approximativement de 2 volumes H^2S sur 1 volume de CO^2. L'expérience directe a démontré qu'il se dégage, sur 27 volumes d'hydrogène sulfuré, environ 12 volumes d'acide carbonique, le sulfure de calcium étant plus facilement attaqué que le carbonate de chaux.

PURIFICATION DU GAZ HYDROGÈNE SULFURÉ.

Il est du reste très-facile et sous certains rapports même avantageux de se débarrasser de l'acide carbonique. On n'a pour cela qu'à faire traverser au mélange des deux gaz, de la charrée de soude encore humide et un peu chaude. L'acide carbonique, sous l'influence de l'humidité ou de la vapeur d'eau, décompose le sulfure de calcium avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de carbonate de chaux

$$(CaS + H^2O + CO^2 = CO^2CaO + H^2S).$$

Pour réaliser cette réaction, on fait usage d'une caisse ou d'un cylindre en tôle, muni d'un double fond percé de petites ouvertures. Sous le double fond on fait arriver le mélange de gaz H^2S et CO^2. Sur le double fond on verse de la charrée de soude bien drainée, mais encore saturée d'humidité, de manière à en remplir presque complétement la capacité de la caisse ou du cylindre. On y ajuste alors bien hermétiquement le couvercle qui est percé d'une ouverture à laquelle est adapté le tuyau de dégagement du gaz. Le tout est placé dans une double enveloppe non conductrice, dans laquelle on peut faire arriver de la vapeur d'eau, pour chauffer extérieurement la caisse ou le cylindre renfermant la charrée.

En opérant en grand, c'est-à-dire sur une masse de charrée de quelques mètres cubes, et en y faisant passer un

courant un peu abondant du mélange des gaz CO^2 et H^2S, la réaction développe une chaleur assez considérable pour qu'il ne soit presque pas nécessaire, surtout en été, de chauffer la charrée par l'application d'une chaleur extérieure.

Cette disposition non-seulement procure un gaz hydrogène sulfuré plus pur, mais aussi plus abondant, avec la même quantité d'acide chlorhydrique libre renfermé dans les résidus de la fabrication du chlore. En effet, chaque volume de gaz carbonique absorbé dégage un volume égal d'hydrogène sulfuré, et si tout l'acide carbonique était utilisé pour la décomposition du sulfure de calcium, si une certaine quantité ne s'échappait à travers la charrée sans opérer de réaction, la quantité d'hydrogène sulfuré utilisable serait augmentée de près de moitié, puisque le gaz dégagé de la charrée de soude se compose très-approximativement de $\frac{2}{3}$ vol. H^2S et $\frac{1}{3}$ vol. CO^2.

GAZOMÈTRE RÉGULATEUR.

Le gaz hydrogène sulfuré peut maintenant être conduit directement aux *brûleurs,* c'est-à-dire aux appareils où il est enflammé et brûlé dans des conditions déterminées. Il est cependant très-utile et avantageux pour la marche des opérations d'interposer, entre l'appareil générateur et l'appareil à combustion de l'hydrogène sulfuré, un petit gazomètre servant tout autant de régulateur que de récipient pour ce gaz. Les dispositions de ce gazomètre sont exactement les mêmes que celles d'un gazomètre ordinaire du gaz de l'éclairage; seulement, au lieu d'eau pure, il sera bon de faire usage d'une solution très-étendue de polysulfure de calcium ou de sodium, c'est-à-dire du liquide qui draine si abondamment des buttes où se trouvent accumulées les charrées de soude. L'hydrogène sulfuré se brûlant même à la température ordinaire lorsqu'il est dissous dans l'eau, si l'on employait de l'eau pure au gazomètre, cette

me temps

a

al-

l'eau

poudre

ns incon-

ilite beau-

e l'opération

r la charrée de

alentit ou arrête

narrée dans la li-

lorsque le gazomètre

ermet des irrégularités

sulfuré, sans que l'afflux

nbustion cesse d'être tout à

liser les dernières portions
dégagent lentement lorsque
e courant de gaz serait alors
irectement les brûleurs; mais
endre encore pendant deux ou
être, les liqueurs chauffées à
tiennent si peu, qu'on peut les
sans le moindre inconvénient.

HYDROGÈNE SULFURÉ.

er parti du soufre contenu dans
a combustion.
cès d'air, H^2S se transforme net-

semblerait que l'emploi le plus
lfureux ainsi produit, accompagné

de vapeur d'eau, serait de la conduire dans les chambres en plomb, où, sous l'influence de la vapeur nitreuse, l'acide sulfureux se transformerait en acide sulfurique; la condensation de SO^3 serait encore facilitée par la condensation simultanée de la vapeur d'eau qui accompagne le gaz sulfureux provenant de la combustion totale de l'hydrogène sulfuré. Cette application a été essayée à plusieurs reprises et l'on a toujours été obligé d'y renoncer.

Il n'est pas difficile de se rendre compte des causes de cet insuccès.

Lorsqu'on brûle du soufre pour les chambres de plomb, 1 kilogramme de soufre exige, pour sa conversion en SO^2, 1 kilogramme d'oxygène, qui représente à la température et à la pression ordinaires environ 703 litres d'oxygène. L'air renfermant approximativement seulement $\frac{1}{5}$ de son volume d'oxygène, il s'ensuit que la combustion de 1 kilogramme de soufre exige au minimum 3,515 litres d'air, dont 2,812 litres d'azote.

La conversion de l'acide sulfureux SO^2 en acide sulfurique SO^3 exige encore 500 grammes d'oxygène = 352 litres d'oxygène correspondant à 1,760 litres d'air, dont 1,408 litres d'azote.

En définitive, pour transformer 1 kilogramme de soufre en acide sulfurique, il faut donc fournir à la chambre de plomb 1,500 grammes d'oxygène = 1,055 litres. En y faisant entrer 5,275 litres d'air, les 1,055 litres d'oxygène y sont délayés ou étendus de 4,220 litres d'azote.

Supposons que l'acide sulfurique soit préparé au moyen de pyrites que nous admettrons chimiquement pures et parfaitement brûlées, de manière à laisser de l'oxyde ferrique Fe^2O^3 pour résidu de la calcination.

La pyrite FeS^2 renferme :

Fe.............	350
S^2	400
	750

Il faut donc brûler 1,875 grammes de pyrites pour avoir l'équivalent de 1 kilogramme de soufre. FeS^2 fournit par le grillage complet $FeO^{1\frac{1}{2}}$ et S^2O^4. Les 1,000 grammes de soufre renfermés dans les 1,875 grammes de pyrite exigent comme précédemment 1,055 litres d'oxygène délayés dans 4,220 litres d'azote. Mais les 875 grammes de fer, pour passer à l'état d'oxyde ferrique, exigent de leur côté (puisque 700 grammes de fer absorbent 300 grammes d'oxygène pour passer à l'état de Fe^2O^3) 375 grammes d'oxygène, ou approximativement 264 litres d'oxygène, représentant 1,320 litres d'air.

Les 264 litres d'oxygène sont donc délayés dans 1,056 litres d'azote.

En résumé, pour brûler 1 kilogramme de soufre des pyrites et les transformer en acide sulfurique, il faut fournir à la chambre de plomb :

Pour les	1000 gr de soufre	1500 gr oxygène =	1055 lit délayés de		4220 lit Az =	5275 lit	air.
»	875 de fer	375 »	264	»	1056 Az =	1320	»
…e en tout pour	1875 de pyrites	1875 »	1319 O.		5276 Az =	6595	»

Voyons maintenant les conditions d'emploi de l'hydrogène sulfuré.

H^2S exige 3O pour donner SO^2 et H^2O ; il faut donc pour oxyder l'hydrogène moitié autant d'oxygène qu'en exige le soufre pour se convertir en SO^2.

Si donc nous prenons une quantité de H^2S représentant 1 kilogramme de soufre, il faudra pour faire SO^3H^2O :

Pour les	1000 gr	de soufre..........	1055 lit d'oxygène délayés dans		4220 lit Az =	5275 lit	air.
»	62,5	d'hydrogène.......	352	» »	1408 Az =	1760	»
	1062,5	d'hydrogène sulfuré	1407		5628	7035	»

Il est évident, d'après cela, qu'à cause de la quantité d'air de plus en plus considérable qu'il faut introduire

dans les chambres en plomb, à mesure qu'on passe de l'emploi du soufre à celui des pyrites et des pyrites à l'hydrogène sulfuré, les conditions de formation d'acide sulfurique deviennent de plus en plus défavorables et difficiles.

En effet, pour convertir 1 kilogramme de soufre en acide sulfurique, il faut au minimum, si le soufre est à l'état de :

Soufre libre.......	5275 litres d'air	renfermant	4220 litres d'azote	inutile.	
Pyrites...........	6595	»	»	5276	» »
Hydrogène sulfuré.	7035	»	»	5628	» »

Faisons encore remarquer que dans les essais tentés on avait opéré sur de l'hydrogène sulfuré non purifié d'acide carbonique, c'est-à-dire tel qu'il était dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur la charrée de soude. Cet hydrogène sulfuré renfermait environ moitié de son volume d'acide carbonique qui ne s'altérait pas, et, passant tout entier dans les chambres, venait encore augmenter considérablement le volume de gaz inertes et inutiles qui délayaient les gaz actifs et devant réagir les uns sur les autres. On comprend facilement que dans ces conditions si défavorables, la formation d'acide sulfurique et sa condensation sur les parois des chambres ne se soient faites que d'une manière très-imparfaite et peu avantageuse. Il est probable que la combustion d'hydrogène sulfuré pur donnerait de meilleurs résultats, tout en présentant néanmoins de sérieuses difficultés dans la pratique industrielle. Provisoirement, il faut donc chercher d'autres applications aux produits de la combustion de l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on a l'emploi de l'acide sulfureux, par exemple pour la fabrication d'hyposulfites de soude ou de chaux, de sulfites ou bisulfites de soude, de chaux, d'alumine, etc., on brûlera (H^2S) complétement, de manière à le convertir en eau et en acide sulfureux.

Lorsqu'au contraire on produit plus d'hydrogène sulfuré qu'on ne peut employer de SO^2 qu'il fournit, alors on

a toujours la ressource de le transformer par une combustion incomplète en eau et soufre pur.

Des expériences de laboratoire, dans lesquelles on avait fait brûler de l'hydrogène sulfuré pur par 2 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'air, avaient démontré que dans ces conditions presque tout le soufre se déposait à l'état de soufre jaune (au moins les $\frac{19}{20}$), tandis qu'il se formait de l'eau à peine acidulée.

L'expérience était disposée de la manière suivante. Un gazomètre ordinaire rempli d'air était mis en communication, par un tube en caoutchouc vulcanisé, avec un gros tube en verre d'environ 1 mètre de longueur. D'un autre côté, un grand flacon à deux tubulures était rempli d'hydrogène sulfuré qui pouvait se dégager par un tube en verre recourbé à angle droit et ajusté à l'une des tubulures au moyen d'un bouchon percé, que l'extrémité du tube ne faisait qu'effleurer; l'autre extrémité du tube, légèrement effilée, était ajustée à un gros bouchon pouvant fermer exactement le tube en verre de 1 mètre de longueur. Ce gros bouchon était en outre percé d'un second trou auquel était adapté le tube droit en verre formant la continuation du tube en caoutchouc vulcanisé.

La seconde tubulure du flacon renfermant l'hydrogène sulfuré était fermée par un bouchon traversé par un tube en verre surmonté d'un entonnoir et se prolongeant jusqu'au fond du flacon. L'hydrogène sulfuré était déplacé par de l'eau préalablement saturée de ce gaz. Le tout était disposé de manière que dans le même temps où 1 litre d'hydrogène sulfuré était chassé par l'eau hydrosulfurée, 2 $\frac{1}{2}$ litres d'eau ordinaire coulaient dans le gazomètre et en déplaçaient 2 $\frac{1}{2}$ litres d'air. On enflammait le jet d'hydrogène sulfuré et on l'introduisait dans le gros tube en verre qui était immédiatement bouché à l'une de ses extrémités par le gros bouchon portant à la fois les tubes de dégagement d'air et d'hydrogène sulfuré. De cette manière, 2 litres

d'hydrogène sulfuré étaient obligés de brûler aux dépens de 5 litres d'air, renfermant 1 litre d'oxygène. La combustion était donc représentée par l'équation

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

En effet, les choses se passaient de cette manière.

L'expérience réussit cependant le mieux en employant un petit excès d'air donnant naissance à une légère quantité de gaz sulfureux.

L'appareil, exécuté par M. Carteron à Dieuze, réalise les différentes conditions de combustion de H^2S d'une manière à la fois simple et facile.

L'appareil à combustion ou le *brûleur* est en fonte et présente la forme d'un bec de gaz d'éclairage circulaire, d'où le gaz s'échappe par une série de petites ouvertures d'environ 2 millimètres de diamètre. L'air servant à entretenir la combustion arrive principalement par le tuyau central qui se prolonge au-dessous du bec et porte vers l'extrémité un papillon permettant de fermer plus ou moins l'ouverture inférieure et de laisser pénétrer moins ou plus d'air dans le tuyau central.

Le bec de gaz hydrogène sulfuré est garni extérieurement d'une cheminée en tôle qui l'entoure exactement de tous côtés.

Une porte à glissière qu'on peut ouvrir plus ou moins permet de faire arriver de l'air également à l'extérieur de la flamme.

L'appareil ressemble en un mot au bec d'une lampe modérateur surmontée de sa cheminée, mais disposée de manière à pouvoir intercepter plus ou moins le courant d'air intérieur et extérieur.

Dans le voisinage immédiat de quelques-unes des ouvertures circulaires par lesquelles se dégage l'hydrogène sulfuré on a ménagé une dépression ou cavité dans la fonte, pour oir y loger un morceau de soufre. La cheminée en

tôle est percée d'une petite ouverture correspondant à cette cavité; il s'y introduit donc un léger courant d'air qui entretient la combustion du soufre enflammé préalablement. Cette disposition a pour but de rallumer le gaz dans le cas où par accident, par un coup de vent, il viendrait à s'éteindre un instant dans le brûleur. On empêche ainsi l'hydrogène sulfuré non brûlé de s'accumuler en quantité dans les appareils condensateurs du soufre ou de l'acide sulfureux et d'y occasionner de petites explosions au moment où le jet d'hydrogène sulfuré est de nouveau rallumé par l'ouvrier.

Ces dispositions de l'appareil permettant d'amener à l'hydrogène sulfuré, tant dans l'intérieur qu'à l'extérieur du gaz, autant d'air qu'on veut, on est entièrement maître de diriger la combustion à volonté et de brûler le gaz sulfhydrique soit complétement, de manière à le convertir en H^2O et SO^2, soit incomplétement, de manière à brûler seulement l'hydrogène et faire condenser le soufre dans l'appareil condensateur, soit d'une manière intermédiaire, en obtenant à la fois du soufre et de l'acide sulfureux. L'examen des gaz provenant de la combustion, la présence ou l'absence de gaz sulfureux ou même d'hydrogène sulfuré (pour le cas où l'accès d'air aurait été par trop insuffisant) indiquent la position qu'il faut donner soit au papillon réglant l'admission de l'air dans l'intérieur de la flamme d'hydrogène sulfuré, soit aux portières de la cheminée en tôle réglant l'introduction de l'air à l'extérieur et autour du courant d'hydrogène sulfuré.

Nous croyons devoir examiner ici les dangers d'explosion que peut présenter le maniement de l'hydrogène sulfuré. Les dangers sont très-minimes, et on peut même affirmer qu'avec quelques précautions ils sont pour ainsi dire nuls.

Plusieurs causes contribuent à rendre un mélange d'air et d'hydrogène sulfuré infiniment moins dangereux et explosif que des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'hydrogène carboné avec l'air.

Nous avons fait à cet égard un grand nombre d'expériences, en mélangeant l'hydrogène sulfuré et l'air dans des proportions variant depuis volumes égaux de H^2S et d'air, jusqu'à 1 volume H^2S, avec 8 à 10 volumes d'air, c'est-à-dire avec une quantité d'air plus que suffisante pour brûler complétement H^2S. Ces mélanges, renfermés dans des flacons bouchés à l'émeri, ont été enflammés, soit immédiatement après leur préparation, soit 3, 6, 9, 12, 24 et 48 heures après. Les gaz étaient toujours saturés d'humidité. Ces expériences ont démontré :

1° Que les mélanges les plus explosifs étaient ceux où l'hydrogène sulfuré était complétement brûlé. Mais, même dans ce cas, le mélange n'est point brisant, son inflammation et son explosion ne sont point instantanées. Il se développe bien une force élastique ou d'expansion assez considérable, mais elle exige un temps très-sensible pour arriver à son maximum d'intensité, ce qui permet aux gaz de se dégager sans briser le verre qui les contient, s'il existe une ouverture suffisante pour donner issue aux gaz enflammés. Pour cette raison, jamais un des flacons d'expérience n'a été brisé.

Dans le cours d'expériences faites sur une grande échelle à Dieuze et avant que les ouvriers eussent été familiarisés avec la conduite des appareils, il est arrivé plusieurs fois que le mélange gazeux des caisses de condensation du soufre s'est enflammé. Mais chaque fois l'explosion n'a fait que soulever les couvercles des caisses, sans même les projeter au loin.

Aussi le mélange, même le plus explosif, permet-il l'emploi de soupapes de sûreté, dont le fonctionnement, lorsqu'elles sont suffisamment grandes, garantit les appareils contre tout risque de fracture ou de déchirure.

2° Un mélange de volumes égaux d'hydrogène sulfuré et d'air brûle tout à fait tranquillement sans faire explosion. La flamme s'éteint lorsqu'on veut lui faire traverser des

tubes bons conducteurs de la chaleur. Aussi l'inflammation ne pourrait-elle se propager dans les conduits du gaz hydrogène sulfuré en fer ou en plomb.

3° Même les mélanges les plus explosifs perdent cette propriété assez rapidement en présence de l'humidité. L'hydrogène sulfuré s'oxyde lentement, il se dépose du soufre, l'oxygène disparaît, et il reste de l'azote avec plus ou moins d'oxygène, lorsque c'est l'air qui est en excès, ou bien de l'azote et de l'hydrogène sulfuré, lorsque ce dernier est en excès. Il s'ensuit que si dans un gazomètre on avait un mélange explosif d'hydrogène sulfuré et d'air, au bout de trente-six à quarante-huit heures le mélange aurait perdu la propriété de s'enflammer, l'oxygène et l'hydrogène sulfuré s'étant détruits mutuellement.

Dans les expériences en grand, jamais il n'y a eu d'inflammation du gaz dans les cuves génératrices, quoiqu'on ait allumé le courant d'hydrogène sulfuré dès qu'il fut devenu inflammable. Une solution de sulfure alcalin possédant la propriété d'absorber l'oxygène de l'air pour se convertir en hyposulfite, il y a dans ce fait une cause de plus de destruction des mélanges explosifs d'hydrogène sulfuré et d'air dans un gazomètre baignant dans une solution étendue de sulfure alcalin. Il résulte en définitive, de toutes ces circonstances, que sous le rapport des risques d'explosion, le gaz H^2S présente bien moins de danger que le gaz de l'éclairage, et que s'il faut s'entourer de certaines précautions, c'est plutôt à cause de l'effet délétère de l'hydrogène sulfuré sur l'organisme que par suite de sa tendance à former des mélanges explosifs.

Examinons maintenant les applications industrielles des produits de la combustion de l'hydrogène sulfuré.

1° *Combustion complète de l'hydrogène sulfuré et production de gaz acide sulfureux.*

L'acide sulfureux peut être utilisé partout d'une manière

avantageuse pour la préparation des sulfites, bisulfites ou hyposulfites employés dans les arts et manufactures.

A. *Préparation de sulfite et de bisulfite de soude.* — La cheminée en tôle qui entoure et surmonte le brûleur se continue en un tuyau assez large en tôle forte ou en fonte, recourbé à angle droit, qui vient aboutir à une caisse à compartiments et à chicanes, munie de rayons sur lesquels sont disposés des cristaux de carbonate de soude. La caisse, qui peut être en grès ou même en bois, est mise en communication par l'autre extrémité avec une cheminée produisant un appel.

Il est utile de pouvoir arroser avec l'eau le large tuyau pour refroidir les gaz. L'acide sulfureux, arrivant au contact des cristaux de soude, chasse l'acide carbonique; le sulfite sodique produit se dissout dans l'eau de cristallisation et s'écoule au fond de la caisse à l'état de solution de sulfite sodique à peu près neutre.

Si l'on veut préparer du bisulfite sodique, l'appareil doit être modifié de manière que la solution de sulfite sodique soit exposée à l'état divisé et sur un assez long trajet au contact du gaz sulfureux. Celui-ci est absorbé et l'on obtient finalement une solution saturée de bisulfite de soude.

On peut aussi faire précéder la caisse à cristaux de soude d'une caisse plus petite renfermant une roue à palettes et placée à un niveau inférieur, de manière que la solution de sulfite y coule par pente naturelle. La solution, agitée par les palettes de la roue dans l'atmosphère du gaz sulfureux, absorbe ce dernier à saturation.

Nous n'insistons point sur les détails de cet appareil extrêmement simple, qui est exactement le même que celui que nous avons décrit dans notre *Mémoire sur la fabrication économique et continue du vermillon d'antimoine*. Le dessin de cet appareil a été reproduit par la plupart des journaux de technologie chimique.

Le même appareil sera employé pour préparer du bisulfite de chaux, du bisulfite d'alumine, etc., en faisant réagir l'acide sulfureux sur un lait de chaux, sur de l'alumine en gelée ou sur un mélange d'alun et de chaux délayé dans l'eau.

On peut obtenir économiquement une solution étendue de bisulfite de soude, en faisant agir l'acide sulfureux sur un mélange de sulfate de soude et de chaux, à équivalents égaux, délayés dans une assez grande quantité d'eau. A mesure qu'il se dissout du bisulfite de chaux, il y a double décomposition avec le sulfate de soude, avec formation de sulfate de chaux et de bisulfite de soude.

B. *Préparation d'hyposulfite de chaux et d'hyposulfite de soude.* — L'appareil à roue à palettes servira également pour la préparation de l'hyposulfite de chaux. On introduit dans la caisse de la charrée de soude bien broyée et délayée dans quatre à cinq fois son poids d'eau, ou mieux encore avec une solution de polysulfures alcalins. Sous l'influence du courant de gaz sulfureux, qu'il est inutile de refroidir et que le mouvement de la roue met en contact intime avec le liquide tenant la charrée en suspension, cette dernière s'échauffe et le sulfure de calcium qu'elle renferme se dissout en passant à l'état d'hyposulfite.

En maintenant toujours un léger excès de charrée de soude, le carbonate de chaux qu'elle contient est à peine attaqué par l'acide sulfureux. Le liquide, qui primitivement marquait zéro degré, marque graduellement 6, 9 et 12 degrés Baumé, et même, si le courant de gaz sulfureux est rapide et longtemps continué, et si en même temps la liqueur s'échauffe fortement, jusqu'à 20 degrés Baumé.

La liqueur est assez chargée lorsqu'elle marque 12 degrés Baumé : on fait écouler le tout de la caisse dans de grandes cuves de dépôt où la charrée non attaquée, le carbonate de chaux, etc., se déposent. On soutire ou siphonne

le liquide clair et limpide, qui doit présenter une légère coloration jaunâtre et une faible réaction alcaline.

Cette solution, évaporée avec précaution et à une température d'autant plus basse qu'elle se concentre davantage, peut fournir des cristaux incolores et souvent très-volumineux d'hyposulfite calcique $S^2O^2CaO + 6aq$.

L'hyposulfite calcique a une grande tendance à se décomposer, surtout à l'aide d'une élévation de température, en sulfite de chaux et en soufre libre

$$S^2O^2CaO = SO^2CaO + S;$$

de là la nécessité d'une évaporation très-ménagée.

Mais ordinairement la solution d'hyposulfite de chaux sert à préparer l'hyposulfite de soude. A cet effet on la décompose par le sulfate de soude. Il se précipite du sulfate de chaux qui n'a qu'à être exprimé fortement. La petite quantité d'hyposulfite de soude qui y reste adhérente facilite encore l'emploi de ce sulfate de chaux dans la fabrication des papiers.

La solution d'hyposulfite de soude (qui ne montre aucune disposition à se dédoubler en sulfite sodique et en soufre) est évaporée à 100 degrés jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour pouvoir cristalliser par le refroidissement. On laisse reposer la liqueur, pour éliminer une certaine quantité de sulfate de chaux qui se sépare pendant la concentration, puis on la fait écouler dans les cristallisoirs, où l'hyposulfite cristallise en gros cristaux, souvent un peu jaunâtres.

Après quarante-huit heures, on fait écouler les eaux mères, qui sont soumises à une nouvelle concentration ou qu'on fait rentrer dans la fabrication courante. Les cristaux brisés et exposés à l'air pendant plusieurs jours fournissent, par une seule recristallisation, de l'hyposulfite de soude en magnifiques cristaux blancs, limpides, à peu près chimiquement purs.

2° *Combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré et production de soufre libre.*

Lorsqu'on n'a pas l'emploi de l'acide sulfureux, le meilleur moyen de tirer parti de l'hydrogène sulfuré est de le convertir en soufre. A cet effet, on diminue l'afflux d'air dans le brûleur, graduellement, jusqu'à ce que les produits de la combustion ne possèdent plus qu'une faible odeur de gaz sulfureux. Le gaz brûle alors avec une flamme allongée d'une teinte bleu-rougeâtre.

Le tuyau en tôle ou en fonte qui surmonte la cheminée ou le dôme du brûleur doit être recourbé, à peu de distance déjà du brûleur, à angle droit et se continuer dans une position descendante jusqu'à l'appareil de condensation. Si le tuyau est refroidi par un courant d'eau ou s'il passe par un réfrigérant (la chaleur de la combustion peut être parfaitement utilisée pour la concentration d'hyposulfite ou autres solutions salines), le soufre commence à s'y déposer déjà en assez notable quantité.

Le tuyau aboutit à une longue caisse horizontale en bois, dont le fond est couvert d'eau et qui contient une série de compartiments disposés en chicane, de manière à obliger le gaz d'y circuler sur un long trajet. Le soufre finit par s'y déposer presque en totalité.

La condensation du soufre est beaucoup favorisée par la condensation simultanée de la vapeur d'eau qui l'accompagne et qui est le produit de la combustion de l'hydrogène de H^2S.

L'extrémité de la caisse opposée à celle par laquelle y entrent les gaz communique avec la cheminée qui détermine l'appel. Si l'hydrogène sulfuré a été purifié et débarrassé d'acide carbonique, cet appel n'a pas besoin d'être bien énergique, puisque les produits de la combustion se condensent à l'exception de l'azote. Mais si l'hydrogène

sulfuré renferme encore la moitié de son volume d'acide carbonique, alors l'appel doit être un peu plus fort.

Le soufre se dépose sur les parois de la caisse en flocons ou filaments, qui adhèrent les uns aux autres et constituent des plaques minces, comme membraneuses, d'un très-beau jaune; au fond de l'eau, on trouve également une grande quantité de soufre très-divisé, sous forme d'une boue jaune.

L'eau acquiert peu à peu une réaction acide, due en partie à de l'acide sulfureux, et en partie à une petite quantité d'acide pentathionique; ce dernier prend sans doute naissance par suite de la réaction de l'hydrogène sulfuré, non encore brûlé, qui au commencement ou vers la fin des opérations peut se trouver en contact avec l'eau chargée d'acide sulfureux. Le soufre est recueilli de temps à autre et mis à sécher. On peut le laver, mais cette opération est inutile s'il est destiné à être brûlé dans les fours des chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique.

Nous venons de passer en revue les divers modes d'utilisation des produits gazeux dégagés par la réaction des charrées de soude sur les résidus de chlore, déchlorés encore acides.

Il nous reste à examiner la manière dont on peut utiliser le liquide restant dans l'appareil à dégagement d'hydrogène sulfuré, ou, à défaut d'utilisation, le mode de traitement qu'il faut lui faire subir pour le dénaturer et le rendre complétement inoffensif.

Ce liquide représente une solution à peu près neutre de chlorures manganeux, ferreux et calcique.

TRAITEMENT DE LA SOLUTION NEUTRE DES CHLORURES MANGANEUX ET FERREUX ET DE CHLORURE DE CALCIUM.

1° Cette solution peut, à la rigueur, être déversée dans

le canal de dérivation de l'usine et être écoulée au dehors ; il est cependant utile de la faire couler préalablement dans un fossé, où on la mélange avec une quantité de gravois de chaux hydratée, c'est-à-dire cette partie de la chaux destinée à la fabrication du chlorure de chaux, qui ne s'est pas hydratée assez finement pour pouvoir être introduite dans les chambres à chlore.

Sous l'influence des gravois de chaux, une certaine quantité de chlorure de fer et de manganèse est décomposée avec précipitation d'oxydes manganeux et ferreux, mélangés d'une très-petite quantité de sulfures ferreux et manganeux, proportionnels à la faible proportion d'hydrogène sulfuré qui aurait pu rester en solution dans la liqueur.

La liqueur qui s'écoule est alors évidemment tout à fait neutre et ne peut plus exercer aucune influence nuisible sur la végétation. D'ailleurs, par suite du contact de l'air, le chlorure ferreux s'oxyde et dépose du sel ferrique basique insoluble. Cet effet a lieu très-rapidement si les liqueurs neutres écoulées sont délayées par de l'eau calcaire aérée, et au bout d'un trajet très-court tout le fer a été précipité. Il ne reste plus alors que du chlorure manganeux et du chlorure de calcium en dissolution.

2° Si la solution ne peut être jetée, parce que le cours d'eau dans lequel elle se déverse alimente des industries (teintureries, tanneries, lavoirs, etc.) pour lesquelles la présence de petites quantités de sels de fer ou de manganèse pourrait présenter des inconvénients, il faudrait recourir à une dénaturation ou décomposition complète.

a. Une certaine quantité de solution pourrait être concentrée fortement dans des bassines en fer au-dessus de chaleurs perdues, puis évaporée à siccité et même fondue dans un four à réverbère. Le produit, renfermant un mélange de chlorures de manganèse et de calcium anhydres avec une certaine quantité d'oxyde ferrique, serait employé avantageusement comme fondant purificateur soit dans les fours

à puddler le fer ou l'acier, soit dans des hauts fourneaux, surtout dans des hauts fourneaux traitant des minerais de fer impurs et fournissant une fonte de qualité médiocre. La qualité de la fonte serait évidemment améliorée par suite de la présence d'une quantité notable d'un sel de manganèse qui remplacerait avantageusement le manganèse naturel des minerais de fer aciéreux.

b. Cette application étant limitée ou n'ayant jusqu'ici point reçu l'extension qu'elle mérite, il ne resterait plus qu'à précipiter le manganèse et le fer de la solution de leurs chlorures. On peut y arriver par l'emploi d'une quantité considérable de chaux vive, mais ce moyen est dispendieux. Il est plus économique de faire usage de charrée de soude; mais il faut alors opérer à la température de l'ébullition. On procède de la manière suivante. Les liqueurs saturées sont écoulées de l'appareil à dégagement d'hydrogène sulfuré dans de grandes cuves en bois munies de tuyaux à vapeur.

D'un autre côté, on délaye de la charrée de soude finement pulvérisée dans de l'eau et on mélange le tout en y lançant la vapeur. Dès que la température approche de 100 degrés, la charrée de soude réagit sur les chlorures de manganèse et de fer; le manganèse et le fer sont précipités à l'état de sulfures qui restent mélangés au carbonate de chaux, et la liqueur ne renferme bientôt plus que du chlorure de calcium et peut-être un peu de bisulfure de calcium, si l'on a employé un trop grand excès de charrée.

On laisse déposer les sulfures insolubles et l'on fait écouler la solution de chlorure de calcium dont le sulfure s'oxyde très-rapidement à l'air et disparaît en se transformant en hyposulfite. Le liquide est alors tout à fait inoffensif.

Le dépôt de sulfures de fer et de manganèse, mélangés de carbonate de chaux et du petit excès de charrée, est extrait des cuves et entassé dans un endroit spécialement affecté à cet usage. Au bout de fort peu de temps, les sul-

fures s'oxydent à l'air; du soufre est mis en liberté, et la masse noire devient rougeâtre : elle renferme alors des oxydes de fer et de manganèse, des sels basiques à peu près insolubles de ces métaux, du soufre libre et du carbonate de chaux. Cette masse est également inoffensive et ne peut donner lieu à aucune réclamation.

Nous indiquerons plus loin un mode plus avantageux de précipitation des chlorures manganeux et ferreux, qui se relie à la question de la disposition la plus rationnelle à donner aux charrées de soude excédantes, dont l'accumulation est inévitable dans tout grand établissement s'occupant de la fabrication de la soude artificielle.

UTILISATION DES CHARRÉES DE SOUDE SANS L'INTERVENTION DES RÉSIDUS DE CHLORE.

Comme nous l'avons déjà démontré, la production de charrées de soude, dans une fabrique de produits chimiques, est si grande, que toutes les applications déjà indiquées n'en pourront faire disparaître qu'une fraction comparativement assez faible.

En supposant même que pour obtenir l'absorption intégrale du gaz hydrochlorique dans une tour de condensation supplémentaire au moyen d'un grand excès d'eau, on produise une quantité notable d'acide hydrochlorique liquide très-faible, de 3 à 4 degrés Baumé, et que cet acide chlorhydrique faible soit entièrement consacré, non à la production d'acide carbonique et de bicarbonate de soude, mais à la décomposition de la charrée de soude avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, bien plus des deux tiers de la charrée devront être accumulés dans le voisinage de l'usine. La charrée y forme au bout d'un certain temps une véritable montagne. Cette montagne artificielle, hâtons-nous de le proclamer, ne constitue ni une cause d'insalubrité, ni même une incommodité, pour ce qui concerne les émanations gazéiformes.

Par un temps sec, elle ne répand absolument aucune odeur, et ce n'est que par un temps brumeux et humide qu'on y perçoit une légère odeur sulfureuse ou plutôt d'hydrogène sulfuré, mais tellement faible et se dissipant si rapidement, qu'elle ne peut être sérieusement taxée de nuisance.

Mais il n'en est pas de même pour le liquide de drainage qui s'écoule constamment, en quantité plus ou moins notable, au pied de la butte ou du *cavalier* de charrée. La liqueur de drainage est jaune, fortement alcaline, très-riche en soufre (polysulfures de calcium et de sodium); elle dégage au contact de l'air, et plus encore de liquides acides, une forte odeur d'hydrogène sulfuré, et lorsqu'elle s'écoule dans une rivière y détruit le poisson.

C'est avec raison que les riverains réclament tout autant contre le drainage de la montagne de charrée que contre les acides et sels acides des résidus de chlore.

Lorsqu'une masse considérable de charrée (ne recevant plus de charrée nouvelle) est abandonnée pendant plusieurs années à elle-même, elle subit une transformation graduelle mais complète; le liquide de drainage cesse d'être jaune, sulfuré et alcalin, et se convertit en une eau neutre, incolore, limpide, mais fortement chargée de sulfate de chaux. La charrée elle-même, de gris noirâtre, devient blanc jaunâtre, et se trouve finalement transformée en un mélange de carbonate et de sulfate de chaux, avec traces de sulfate, chlorure, hyposulfite sodique, d'oxyde de fer, de silice, d'alumine, etc., et une très-minime quantité de soufre libre. Dans cet état, la charrée constitue un excellent amendement pour des terres siliceuses ou alumineuses, auxquelles le calcaire fait défaut.

Nous avons cherché à nous rendre compte des réactions chimiques et des transformations présentées par la charrée de soude au contact de l'air, soit en opérant sur un tas de charrées de plusieurs centaines de kilogrammes qu'on re-

tournait tous les deux jours et qu'on arrosait très-légèrement de temps à autre, soit en examinant à la surface et à l'intérieur une véritable montagne de charrée existant depuis une série d'années (à Dieuze) et présentant des couches de haut en bas de plus en plus anciennes et altérées ; enfin, en analysant les efflorescences diverses et le liquide de drainage de cette même butte de charrée.

La charrée de soude bien lessivée (les dernières eaux ne marquaient plus que $\frac{1}{4}$ degré Baumé) et bien égouttée (de Dieuze), telle qu'elle sort des bacs à lessiver, présente, d'après M. W. Hofmann, la composition suivante :

Eau	35,7
Oxysulfure de calcium $2CaS + CaO$	34,5
Sulfure de sodium (insoluble)	6,5
Carbonate de chaux	17,4
Alumine	1,9
Oxyde ou sulfure de fer	1,7
Sulfate de soude	1,7
Chlorure de sodium	0,1
Résidu insoluble dans HCl	3,5
	103,0

Nous avons fait nous-même une série d'analyses de marc de soude brute, préparé au laboratoire en lessivant avec de l'eau distillée de 25 degrés de la soude brute de Dieuze de divers pains, finement pulvérisée, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquassent plus que des traces de carbonate de soude et ne marquassent plus à l'aréomètre Baumé. Pendant la lixiviation, on avait soin d'exclure autant que possible l'accès de l'air. Une autre série d'analyses fut faite avec la charrée de soude industrielle de Dieuze. Dans les deux cas, le marc de soude fut simplement égoutté après le lavage et non desséché.

Le sodium fut dosé à l'état de sulfate de soude, le cal-

cium à l'état d'oxalate et ensuite de sulfate de chaux, la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, le fer à l'état d'oxyde ferrique, le soufre à l'état de sulfate de baryte, l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte (en recueillant le mélange de gaz hydrogène sulfuré et acide carbonique dans de l'eau de baryte), etc.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les deux résultats extrêmes et la moyenne des diverses analyses, sans combiner théoriquement les différents éléments.

Ce n'est que sur le marc de soude provenant du lessivage au laboratoire, qui évidemment présentait le plus de garantie d'exactitude, que nous avons calculé le rapport entre la chaux vive et le sulfure de calcium.

	MARC de soude brute du laboratoire.			CHARRÉE de soude industrielle.		
	Moyenne	1er échantillon.	2e échantillon.	Moyenne	1er échantillon.	2e échantillon.
Sodium	1,70	1,60	1,80	3,53	3,35	3,80
Calcium	25,60	24,70	26,00	24,80	24,00	25,80
Magnésium	0,40	0,30	0,42	0,40	0,35	0,45
Fer	1,70	1,60	2,00	1,60	1,50	1,80
Soufre	12,00	11,50	12,50	11,67	11,50	12,30
Charbon (coke)	1,80	1,60	2,00	1,87	1,60	1,90
Acide carbonique	6,00	5,80	6,20	6,33	6,15	6,45
Silice combinée	3,30	3,00	3,30	2,47	3,12	3,00
Alumine combinée	0,80	0,70	0,85	0,90	0,70	0,95
Sable, briques, etc	2,00	1,90	2,40	2,00	1,80	2,70
Eau	36,70	40,10	34,23	36,23	37,93	31,85
Oxygène, eau de combinaison et perte (chlore)	8,00	7,20	8,30	8,20	8,00	9,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Cherchons maintenant à nous faire une idée de la manière dont ces substances peuvent être combinées dans le

marc de soude, en prenant pour base les données analytiques de la moyenne des analyses du marc de laboratoire.

Le sodium est évidemment combiné à du soufre à l'état de sulfure de sodium NaS. 1,70 de sodium exigent 1,18 de soufre. Le fer est également à l'état de sulfure de fer formant probablement, avec du sulfure de sodium, cette combinaison insoluble remarquable sur laquelle j'ai attiré l'attention, dans mon *Mémoire sur la soude brute ferrugineuse*. 1,90 de fer exigent 0,97 de soufre pour former FeS. Retranchons le soufre ainsi employé, 1,18 + 0,97 = 2,15 des 12 de soufre trouvés, il reste 9,85 de soufre qui, combinés à du calcium pour former CaS, exigent 12,312 de calcium et donnent naissance à 22,162 de sulfure de calcium.

Les 6 d'acide carbonique exigent 5,454 de calcium ou 7,636 de chaux pour constituer 13,636 de carbonate de chaux CO^2CaO. Les 3,30 de silice exigent 1,7 de calcium ou 2,38 de chaux pour former 5,68 de silicate de chaux.

Pour la simplicité du calcul, nous supposerons l'alumine combinée à la magnésie.

Nous trouvons, d'après cela, l'emploi suivant des 25,60 de calcium :

5,454	de calcium	dans	le carbonate de chaux.
1,700	»	»	le silicate de chaux.
12,312	»	»	le sulfure de calcium.

Retranchons ces 19,466 de calcium de la quantité totale :

$$\begin{array}{r} 25,600 \\ 19,466 \\ \hline 6,134 \end{array}$$

Il reste 6,134 de calcium qui ne peuvent se trouver dans la charrée de soude qu'à l'état de chaux vive et représentent 8,588 de CaO.

Nous pouvons maintenant constater si la chaux et le sul-

fure de calcium se trouvent dans les rapports $2CaS + CaO$, comme l'avait indiqué depuis longtemps M. Dumas, ou dans le rapport de $3CaS + CaO$, comme le veut M. Unger.

Le rapport $CaO : 3CaS :: 350 : 1350 = 7 : 27$.
Le rapport $CaO : 2CaS :: 350 : 900 = 7 : 18$.

Dans nos essais, on a

$$CaO : CaS :: 8{,}588\,CaO : 22{,}162\,CaS = CaO : x$$
$$= \frac{7 \times 22{,}162}{8{,}588} = 18{,}1.$$

Il en résulte que la charrée de soude brute renferme la chaux et le sulfure de calcium dans les rapports des formules $CaO : 2CaS$, et que, par conséquent, M. Dumas avait parfaitement raison en admettant qu'il existe dans ces résidus, et par conséquent aussi dans la soude brute, soit une combinaison, soit un mélange pouvant être représenté par la formule

$$2CaS,\ CaO.$$

Si nous calculons la moyenne des analyses du marc de soude, d'après ces considérations, nous arrivons aux résultats suivants :

Sulfure de sodium NaS.............	2,880
Sulfure de fer FeS................	2,670
Sulfure de calcium CaS............	22,162
Chaux vive CaO..................	8,588
Carbonate de chaux CO^2CaO........	13,636
Silicate de chaux SiO^3CaO...........	5,680
Aluminate de magnésie.............	1,466
Coke et charbon...................	1,800
Sable, brique.....................	2,000
Eau retenue mécaniquement.........	36,700
Eau combinée et perte (chlore)......	2,418
	100,000

Les autres analyses, calculées d'une manière analogue, fournissent des résultats semblables.

Il ne faut point perdre de vue que, dans la charrée de soude, une partie du soufre et du sodium peut s'y trouver également à l'état oxydé, c'est-à-dire à l'état de sulfate de soude, dont les dernières traces sont en effet très-difficiles à enlever par la lixiviation.

Dans la charrée de soude des fabriques, on peut encore rencontrer des quantités appréciables de chlorure de sodium. Lorsqu'en fabrique la lixiviation est faite au moyen d'eaux calcaires, renfermant soit du bicarbonate de chaux, soit du sulfate de chaux, on comprend facilement que la charrée doit renfermer souvent une proportion plus forte de carbonate de chaux, par la raison que le bicarbonate de chaux de l'eau de lavage rencontrant de la soude caustique (que renferment toujours les lessives brutes), il doit se précipiter du carbonate de chaux, et, d'un autre côté, ce même sel est le résultat de la décomposition du sulfate de chaux par le carbonate de soude.

On n'a peut-être pas assez fait ressortir jusqu'ici la quantité de sodium que retiennent les charrées même bien lessivées; cette quantité est assez considérable pour mériter l'attention sérieuse des manufacturiers et provoquer des essais dans le but de l'utiliser.

Quelle que soit, du reste, la théorie qu'on adopte concernant la constitution de la charrée de soude brute, il est évident qu'on peut combiner de manières très-diverses les différents éléments dosés par l'analyse dans la charrée ou le marc de soude; mais il paraît cependant le plus simple, et en même temps le plus rationnel d'y admettre :

Comme composés principaux : du monosulfure de calcium CaS, de la chaux vive plus ou moins hydratée CaO, H^2O, et du carbonate de chaux CO^2, CaO;

Comme composés secondaires : du sulfure de fer FeS, du sulfure de sodium NaS (ce dernier engagé dans une com-

binaison, peut-être avec le sulfure de fer, qui le rend très-peu soluble dans l'eau), du silicate de soude, de l'aluminate de soude (ou peut-être des silicates doubles aluminico-sodique, aluminico-calcique ou calcico-sodique);

Comme impuretés : des débris de coke, du sable, des fragments de briques;

Comme résultat d'un lavage incomplet : de petites quantités d'hydrate, carbonate, sulfate et chlorure sodiques.

TRANSFORMATION DE LA CHARRÉE DE SOUDE PAR L'EXPOSITION AUX INFLUENCES ATMOSPHÉRIQUES.

Deux cas peuvent se présenter : ou bien la charrée exposée à l'oxygène et à l'acide carbonique d'un air froid et humide ne s'altère que lentement et sans donner lieu à un grand dégagement de chaleur, ou bien, si l'air est chaud, si un soleil pur et ardent échauffe fortement la charrée humide, celle-ci s'oxyde rapidement avec grand dégagement de chaleur qui peut aller jusqu'à l'inflammation et faire rougir la masse en combustion. Les réactions chimiques sont différentes dans ces deux conditions; mais, évidemment, il n'y a rien d'absolu dans cette division, et une charrée qui s'échauffe fortement, mais sans s'enflammer, peut offrir simultanément les diverses réactions que nous allons successivement passer en revue.

Dans ces réactions, comme cela était facile à prévoir, l'acide carbonique de l'air joue un rôle très-simple; il se combine peu à peu avec la chaux vive hydratée préexistant dans la charrée et avec celle qui prend successivement naissance par suite de l'oxydation. Il agit de la même manière sur la soude caustique, et par sa présence facilite l'oxydation des sulfures de calcium et de sodium.

Son action est toujours lente, et si l'importance du rôle de l'acide carbonique dans l'oxydation graduelle de la charrée ne peut être méconnue et négligée, par contre on

peut aussi dire que son influence est presque nulle lorsque cette oxydation est rapide et a lieu à une température élevée.

A. *Oxydation lente de la charrée de soude.* — Le premier effet de l'action de l'oxygène se manifeste par un changement de couleur de la charrée qui, de gris foncé et souvent presque noirâtre, passe successivement au jaune clair. Ce changement de coloration est dû à l'oxydation du sulfure de fer qui se transforme en hydrate de peroxyde de fer et en soufre libre :

$$2FeS + O^3 = Fe^2O^3 + 2S.$$

Une petite quantité de sulfate ferreux et par suite de sous-sulfate ferrique peut aussi prendre naissance d'après les équations

$$FeS + O^4 = SO^3FeO,$$

$$2(SO^3FeO) + O = 2SO^3, Fe^2O^3.$$

Mais ces sels sont presque immédiatement décomposés par la chaux, la soude, et même les sulfures en présence.

L'oxydation du sulfure de fer met en liberté le sulfure de sodium qu'il retenait en combinaison et facilite l'oxydation de ce dernier.

L'action de l'oxygène sur le sulfure de calcium est la même que celle exercée sur le sulfure de sodium. Le calcium et le sodium s'oxydent en partie et passent à l'état de chaux et de soude caustique, qui, en absorbant l'acide carbonique de l'air, se transforment en carbonates de chaux et de soude.

Le soufre qui était combiné avec le calcium et le sodium ainsi oxydés se reporte sur la partie du sulfure de calcium ou du sulfure de sodium non encore altérée et les fait passer à l'état de bisulfures solubles,

$$2(CaS) + O = S^2Ca^2 + O = \begin{cases} CaO, \\ CaS^2. \end{cases}$$

$$2(NaS) + O = S^2Na^2 + O = \begin{cases} NaO, \\ NaS^2. \end{cases}$$

On trouve la preuve de ces réactions en examinant la charrée de soude mise en tas très-poreux, après une exposition de vingt-quatre heures à un air à la fois un peu chaud et humide. Cette charrée, qui n'avait presque plus rien cédé à l'eau, laquelle s'en écoulait limpide et presque incolore, lorsqu'on la lessive de nouveau avec de l'eau un peu chaude, fournit une solution jaune qui renferme des bisulfures de sodium et de calcium. En même temps elle reprend aussi une teinte plus foncée, surtout si l'on fait bouillir. Ce phénomène s'explique facilement par la réaction des bisulfures solubles sur l'hydrate d'oxyde de fer. Il se reforme du sulfure de fer qui colore la charrée en gris noirâtre. Les mêmes réactions s'accomplissent dans les énormes résidus de charrée amassés près des fabriques. Il s'en écoule constamment un liquide jaune foncé, en quantité plus ou moins considérable, de concentration variable, suivant que la saison a été plus ou moins pluvieuse, mais qui marque souvent jusqu'à 12 et même 15 degrés Baumé. Ce liquide renferme surtout des polysulfures de calcium et de sodium, un peu de chlorure de sodium et des hyposulfites de soude et de chaux.

Pour reconnaître la présence de ces derniers, on n'a qu'à verser dans la liqueur jaune une solution bien neutre de chlorure de zinc ou de manganèse, tant qu'il se forme un précipité de sulfures de zinc ou de manganèse. Ces sels ne décomposent pas les hyposulfites. Aussi, après filtration, pour séparer les sulfures de zinc et de manganèse, et évaporation de la liqueur filtrée incolore et limpide, on obtient, par l'addition d'acide chlorhydrique, un abondant précipité de soufre pulvérulent jaune avec dégagement d'acide sulfureux, phénomènes qui caractérisent la présence des hyposulfites.

Ces derniers sont évidemment le produit de l'oxydation des bisulfures de sodium et de calcium. En effet,

$$CaS^2 + O^3 = S^2O^2, CaO,$$
$$NaS^2 + O^3 = S^2O^2, NaO.$$

En été, après une pluie, lorsque le soleil dessèche de nouveau un peu rapidement les amas de charrée, on les voit se recouvrir d'une espèce d'efflorescence jaunâtre, qui pénètre même la masse de la charrée à une petite profondeur. En recueillant ces efflorescences, les épuisant par l'eau bouillante, on obtient souvent une solution tout à fait incolore ou seulement légèrement jaunâtre, pouvant marquer jusqu'à 20 degrés Baumé, et dont l'analyse démontre qu'elle contient un mélange d'hyposulfites de soude et de chaux, qu'on peut très-facilement obtenir à l'état cristallisé, en concentrant la liqueur et la laissant refroidir.

Il ne faut pas confondre ces efflorescences jaunâtres et d'apparence terreuse, avec d'autres efflorescences blanches, légères, farineuses, qui apparaissent dans des circonstances semblables. Ces dernières efflorescences ne sont formées pour ainsi dire que de sulfate de soude, dont nous aurons tout à l'heure l'occasion d'indiquer l'origine et le mode de formation, si toutefois il ne préexistait en nature dans la charrée d'une soude mal travaillée.

L'hyposulfite de soude une fois formé est assez stable et ne s'altère plus facilement, à moins que la température de la charrée en oxydation ne s'élève considérablement.

Il n'en est pas de même de l'hyposulfite de chaux. Son existence n'est pour ainsi dire qu'éphémère. Au bout de fort peu de temps, à moins qu'il ne soit dissous par la pluie et maintenu en état de solution, l'efflorescence d'hyposulfite de chaux, dont la composition correspond à la formule $S^2O^2 CaO + 6$ aq., éprouve une décomposition spontanée et se transforme en éléments plus simples; ce sel neutre se convertit en un mélange de soufre et de sulfite de chaux neutre, d'après l'équation suivante :

$$S^2O^2, CaO + 6aq. = (SO^2, CaO + 5aq.) + S + aq.$$

Le sulfite de chaux n'a également qu'une existence éphémère; il absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se

convertit en sulfate de chaux hydraté,

$$SO^2,CaO + 5aq. + O = (SO^3,CaO + 2aq.) + 3aq.$$

La majeure partie du sulfate de chaux n'éprouve plus d'altération ultérieure. Mais une petite quantité de ce sel, se trouvant en présence du carbonate de soude (provenant du sulfure de sodium qui par oxydation en présence de l'acide carbonique se dédouble en bisulfure de sodium et en carbonate de soude), donne lieu à une double décomposition d'où résultent d'un côté du carbonate de chaux et de l'autre du sulfate de soude. Ce dernier produit ensuite les efflorescences signalées plus haut.

Le soufre libre, provenant de la décomposition de l'hyposulfite calcique, ne se maintient non plus intact et libre dans la charrée en voie d'oxydation. Se trouvant en présence de bisulfures de sodium et de calcium, il est dissous par ces sulfures solubles et donne naissance aux polysulfures de sodium et de calcium également solubles. Aussi la liqueur de drainage des amas de charrée présente-t-elle très-souvent une coloration jaune-rougeâtre ou orange assez intense, due à la présence de ces polysulfures dans la solution.

Les polysulfures, sous l'influence prolongée de l'oxygène atmosphérique, peuvent eux-mêmes donner de nouveau naissance à des hyposulfites avec précipitation de soufre :

$$S^5Na + O^3 = S^2O^2NaO + S^3,$$
$$S^5Ca + O^3 = S^2O^2CaO + S^3.$$

L'hyposulfite de chaux, en se desséchant, éprouvera les transformations déjà signalées et se convertira en sulfite et, sous l'influence de l'air, finalement en sulfate de chaux et en soufre libre.

Pour terminer l'énumération des nombreuses réactions auxquelles donne lieu l'oxydation de la charrée sous l'influence alternante de l'eau et de la dessiccation, nous

devons encore signaler la double décomposition de l'hyposulfite de chaux par le sulfate de soude, qui produit du sulfate de chaux hydraté et de l'hyposulfite de soude. En définitive, un grand amas de charrée, abandonné pendant longtemps à l'action des influences atmosphériques, c'est-à-dire de l'eau, de l'oxygène et de l'acide carbonique, finira par se transformer :

1° En une matière solide, d'une nuance jaune-grisâtre, constituée presque entièrement par un mélange de carbonate et de sulfate de chaux, renfermant de petites quantités de soufre libre, d'oxyde de fer hydraté, de silicates d'alumine, de chaux et de magnésie, de débris de coke et de briques, et des traces de sels solubles, tels que chlorure sodique, sulfate sodique et peut-être hyposulfite sodique. Ce dernier finit à la longue par se transformer en sulfate sodique, et peut-être la présence d'hydrate de peroxyde de fer n'est-elle pas sans influence sur cette oxydation définitive. Ce résidu est tout à fait inoffensif et peut même constituer un excellent amendement pour des terres pauvres en calcaire.

2° En un liquide sulfuré, alcalin, jaune ou orangé, qui s'écoule graduellement à la base de l'amas de charrée. Ce liquide renferme principalement des polysulfures de calcium et de sodium, des hyposulfites de chaux et de soude, et de petites quantités de chlorures sodique, sulfate sodique et sulfate calcique.

Résumons dans un tableau les principales réactions qui s'opèrent graduellement et successivement dans la charrée abandonnée à l'air et qui s'oxyde à une température modérée :

$$2\,(S\,Fe) + O^3 = Fe^2O^3 + S^2,$$
$$2\,(S\,Na) + O = S^2\,Na + Na\,O,$$
$$Na\,O + C\,O^2 = C\,O^2,\,Na\,O,$$
$$S^2\,Na + O^3 = S^2\,O^2\,Na\,O,$$
$$2\,(S\,Ca) + O = S^2\,Ca + Ca\,O,$$

$$CaO + CO^2 = CO^2, CaO,$$

$$S^2Ca + O^2 = S^2O^2, CaO,$$

$$S^2 \left\{ \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right\} + S \text{ libre} = \text{polysulfures de} \left\{ \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right.,$$

$$S^5 \left\{ \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right\} + O^3 = S^2O^2, \left\{ \begin{matrix} Na \\ Ca \end{matrix} \right\} O + S^3,$$

$$S^2O^2CaO, \text{ en se desséchant} = SO^2CaO + S,$$

$$SO^2CaO + O = SO^3, CaO,$$

$$SO^3CaO + CO^2NaO = CO^2, CaO + SO^3, NaO,$$

$$S^2O^2, CaO + SO^3NaO = SO^3, CaO + S^2O^2, NaO.$$

B. *Oxydation rapide de la charrée de soude brute.* — Il arrive quelquefois que l'oxydation de la charrée de soude, surtout pendant les chaleurs de l'été, se fait avec une telle rapidité et intensité, que la température s'élève jusqu'au rouge et que la matière s'enflamme et brûle en dégageant des quantités considérables de gaz acide sulfureux. La charrée devient rouge de feu et l'oxydation complète s'accomplit dans un temps relativement très-court.

Le dégagement considérable d'acide sulfureux peut surprendre au premier instant, si l'on ne tient pas compte des réactions que nous venons de passer en revue ; mais, en s'y reportant, il vient au contraire en confirmer l'exactitude. En effet, il est bien évident que le sulfure de calcium ne peut pas s'oxyder comme un tout complet pour passer à l'état de sulfate de chaux, d'après l'équation

$$SCa + O^4 = SO^3, CaO,$$

car dans ce cas, surtout en présence de chaux libre, il ne pourrait se dégager trace de gaz sulfureux. Il faut donc nécessairement admettre que l'oxygène se porte d'abord sur le métal seul, et provoque ainsi la formation d'un côté de chaux vive et de l'autre de bisulfure de calcium ; on conçoit ensuite facilement que S^2Ca, porté au rouge, s'enflamme, que la moitié du soufre brûle comme s'il était libre, en dé-

gageant de l'acide sulfureux (dont une partie peut être absorbée par la chaux en présence), tandis que l'autre moitié, restant combinée au calcium, s'oxyde en même temps que le métal et passe directement à l'état de sulfate de chaux.

Les composés qui peuvent contribuer à la combustion avec dégagement simultané de gaz sulfureux sont, outre les bisulfures et polysulfures de calcium et de sodium, les hyposulfites des mêmes métaux et le sulfure de fer. C'est même probablement l'oxydation très-énergique de ce dernier qui est la première cause de la grande élévation de température et qui met le feu à la masse. Nous avons en effet démontré, dans notre travail sur la soude ferrugineuse (déjà cité plus haut), que la combinaison du sulfure de fer et du sulfure de sodium, lorsqu'on cherche à la dessécher, prend feu spontanément avec une extrême facilité, brûle très-énergiquement, en dégageant du gaz sulfureux, et laisse pour résidu un mélange d'oxyde ferrique et de sulfate de soude.

La charrée qui a pris feu ne renferme plus d'hyposulfites ni de polysulfures, mais est constituée (si la combustion a été intense et l'oxydation complète) par du sulfate de chaux, un peu de chaux vive, du sulfate de soude et les silicates d'alumine, de chaux, etc., déjà cités. En la lessivant on n'en extrait, pour ainsi dire, que du sulfate de soude et des traces de sel marin et de sulfate de chaux.

UTILISATION DE LA CHARRÉE DE SOUDE BRUTE EXPOSÉE A L'AIR.

L'étude que nous venons de faire des réactions que présente la charrée par son oxydation à l'air ne présente quelque intérêt que par les applications pratiques qui en découlent.

Le résidu solide complétement oxydé constitue, comme nous l'avons déjà fait remarquer, un excellent amendement qui convient avant tout aux terrains humides, marécageux et acides; il les améliore d'une manière rapide et remar-

quable, par suite de sa nature alcaline; il rend également de très-bons services lorsqu'on le répand en quantités pas trop considérables sur des terrains argileux, pauvres en calcaire, ou sur des terrains sablonneux.

Les petites quantités de sels alcalins que retient toujours la charrée de soude oxydée stimulent favorablement la végétation.

On peut appliquer la même observation à la charrée incomplétement oxydée, parce qu'elle ne tarde pas à le devenir lorsqu'elle est mélangée à la terre végétale ordinaire. Dans tous les cas, les résidus complétement ou même incomplétement oxydés sont tout à fait inoffensifs, et ce qui le prouve c'est la végétation vigoureuse qui ne tarde pas à s'y développer spontanément.

Occupons-nous actuellement du liquide de drainage jaune, alcalin, sulfuré qui s'écoule des amas de charrée. C'est ce liquide qui a constamment soulevé le plus de plaintes et qui peut constituer une véritable nuisance lorsqu'il se mélange aux cours d'eau naturels.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la liqueur de drainage est une solution souvent très-concentrée de polysulfures de calcium et de sodium, d'hyposulfites de chaux et de soude, plus de sulfate de chaux (dont la solubilité paraît être augmentée par la présence des autres sels), de chlorure sodique et de chlorure de calcium.

Nous avons pu soumettre cette liqueur à des expériences suivies, puisqu'à Dieuze une véritable montagne de charrée de soude, présentant un volume de plusieurs milliers de mètres cubes, a été entourée de fossés de drainage dans lesquels se collecte le liquide qui s'écoule à la base. Ces fossés communiquent avec un très-grand bassin faisant fonction de réservoir.

On essaya d'abord de traiter la liqueur de drainage directement par les résidus de chlore bruts simplement déposés. On pouvait espérer que, l'acide libre réagissant à la

fois sur les polysulfures et les hyposulfites, il en résulterait la production simultanée d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux qui se détruiraient mutuellement, au moins jusqu'à un certain point, au sein de la liqueur, d'où dépôt de soufre et solution de chlorures de manganèse et de fer neutres. Cette dernière solution, mise ensuite en contact avec une nouvelle quantité de liqueur de drainage, pouvait donner naissance à des sulfures de manganèse et de fer qui se précipiteraient mélangés avec une quantité notable de soufre.

Dans les essais sur une petite échelle, ce mode de traitement semblait praticable, puisque le dégagement d'hydrogène sulfuré ne paraissait pas très-abondant. Mais lorsqu'on opéra sur 40 à 50 mètres cubes de liqueur, il n'en fut plus ainsi. L'émanation d'hydrogène sulfuré devenait si forte, qu'elle incommodait le voisinage et les ouvriers, et l'on reconnut l'impossibilité de continuer cette méthode d'utilisation des résidus.

L'expérience fit d'ailleurs voir que le drainage de la charrée ne serait de longtemps pas suffisant pour la neutralisation et la dénaturation de tous les résidus de chlore au moyen de la solution de polysulfures.

Les conditions ne sont plus les mêmes, lorsqu'on emploie la liqueur de drainage pour opérer la décomposition des chlorures de manganèse et de fer tout à fait neutres, tels qu'ils sortent des appareils à dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans ce cas, la double décomposition se fait sans qu'il y ait production sensible de ce gaz incommode et délétère. En effet,

$$S^5Ca + Cl^2Mn = SMn + S^4 + Cl^2Ca \text{ (1)}.$$

On obtient un précipité formé d'un mélange de sulfures

(1) D'après un essai fait à Dieuze par M. W. Hofmann, 1,000 litres de drainage marquant 14 degrés Baumé ont fourni un précipité qui, bien séché, pesait 120 kilogrammes et renfermait 40 kilogrammes de soufre libre et utilisable.

de fer et de manganèse et de soufre libre, et il reste, dans la dissolution, du chlorure de calcium avec les hyposulfites et les autres sels neutres. Le précipité recueilli, lavé et séché (pendant le lavage et le séchage, il y a oxydation partielle du sulfure de fer et de manganèse), peut être brûlé avec avantage dans les fours à pyrites, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Pendant la saison sèche et chaude, lorsque la liqueur de drainage est riche et concentrée, il est préférable de l'utiliser de l'une des deux manières suivantes :

1° On la fait couler dans des bassins très-larges et peu profonds, de manière qu'elle présente une grande surface à l'air. L'oxydation, favorisée par la température du liquide qui s'échauffe assez fortement sous l'influence des rayons solaires, marche assez rapidement. Les polysulfures de calcium et de sodium se transforment, avec précipitation de soufre, d'un peu de carbonate et de sulfate de chaux, en hyposulfites. Cette oxydation peut être rendue beaucoup plus rapide, en faisant couler la liqueur sur des corps poreux.

Lorsque la réaction des sulfures a presque disparu, on recueille liqueur et dépôt, et on jette le tout sur des bacs à lessiver. La solution qui s'écoule renferme surtout des hyposulfites de chaux et de soude; si le magma constituant le dépôt contient de l'hyposulfite de chaux sec et quelquefois même cristallin, on le lave à l'eau bouillante. On recueille les eaux de lavages tant qu'elles sont assez concentrées, et on les ajoute à la solution qui s'est écoulée en premier lieu. Lorsqu'elles deviennent trop faibles, on les jette et on continue les lavages à l'eau froide, de manière à débarrasser le soufre des sels qui l'imprègnent. On le fait ensuite sécher et on le brûle comme soufre brut.

Les solutions réunies, bien déposées et soutirées parfaitement claires, sont additionnées d'une solution concentrée de sulfate de soude en quantité proportionnelle à l'hyposul-

fite de chaux. On filtre, on exprime le sulfate de chaux précipité, et l'on fait évaporer dans de grandes chaudières la solution d'hyposulfite de soude, au point que le sel cristallise par refroidissement de la liqueur. L'hyposulfite de soude brut $S^2O^2, NaO + 5aq.$, égoutté et redissous à saturation dans de l'eau bouillante, fournit par recristallisation un beau sel qui peut être livré au commerce.

2° On emploie la liqueur de drainage concentrée, en place de charrée de soude délayée dans l'eau, pour absorber dans l'appareil à roue à palettes déjà cité l'acide sulfureux engendré par la combustion complète de l'hydrogène sulfuré.

Dans une expérience faite à Dieuze par M. W. Hofmann, chaque litre de liqueur de drainage marquant 9 degrés Baumé fournissait un précipité de 5 grammes de soufre jaune mélangé d'une certaine quantité de sulfate de chaux. En opérant sur une liqueur de drainage de 12 degrés Baumé, nous avons obtenu, dans une expérience de laboratoire, $8^{gr},8$ de soufre par litre.

On arrête le courant d'acide sulfureux lorsque la liqueur présente encore une légère réaction alcaline. On fait écouler le tout dans des caisses filtrantes où l'on recueille le soufre qui est lavé et séché. La liqueur, très-riche en hyposulfites de chaux et de soude, est traitée par le sulfate de soude comme précédemment, et sert à la fabrication d'hyposulfite de soude cristallisé du commerce.

Pour rendre la charrée de soude brute tout à fait inoffensive dans le voisinage d'une grande fabrique de produits chimiques, les dispositions suivantes, généralement faciles et pas trop coûteuses à exécuter, pourraient être adoptées.

On nivelle un terrain, par exemple de 100 mètres de longueur et autant de largeur, et on le recouvre d'une couche de terre argileuse pour rendre le sol imperméable. Tout autour du terrain, à l'exception du point par où arrivent les charrettes chargées de charrées, on établit un fossé en talus d'environ 1 mètre de profondeur sur 2 mètres de

largeur. Les parois et le fond du fossé sont également garnis de terre glaise bien tassée et bien battue; le fossé qui reçoit le liquide de drainage est mis en communication avec un grand bassin bien étanche. Autour de ce bassin, qui doit être assez profond pour pouvoir contenir un grand volume de liqueur, on établit deux ou trois bassins peu profonds dans lesquels on peut faire arriver à volonté une couche de liqueur de 20 à 30 centimètres de profondeur. Ce sont les bassins d'oxydation. C'est sur le terrain ainsi préparé qu'on conduit les charrées de soude brute.

Pour que l'air puisse toujours pénétrer même au centre de la masse de charrée, on a soin de construire, avec des débris de briques (provenant de fours à sulfates ou de fours à soude usés et dont les fabriques ont toujours des quantités à leur disposition), des canaux traversant le terrain horizontalement de part en part. Ces canaux à air peuvent être distants de 1 mètre à $1^m,50$. On déverse la charrée sur ces canaux, sans trop la tasser. Lorsque la couche de charrée qu'on nivelle constamment a atteint une certaine hauteur, par exemple 1 mètre, on établit de nouveaux canaux à angle droit avec les premiers, et ainsi de suite. Sur un pareil terrain, en tenant compte que la charrée sera déposée sous forme de pyramide tronquée et en supposant que la hauteur de l'amas arrive à 10 mètres, on pourra accumuler de 60 à 80,000 mètres cubes de résidus ou marcs de soude.

Il serait très-avantageux d'amener constamment au niveau supérieur de la charrée des tuyaux de conduite d'eau, pour pouvoir à volonté irriguer et lessiver la charrée en temps de sécheresse.

Un amas de charrée ainsi disposé subirait très-rapidement l'oxydation complète, qui le transformerait en un mélange de sulfate et de carbonate de chaux. On utiliserait non-seulement presque toute la soude que retient constamment la charrée, mais encore une bonne partie du soufre,

qu'on obtiendrait soit à l'état d'hyposulfite de soude, soit à l'état de soufre libre plus ou moins impur.

Nous n'avons nullement la prétention de penser que les procédés indiqués dans ce travail puissent se traduire dans la pratique par des bénéfices un peu notables, mais si nous ne nous faisons illusion, les modes de traitement à la fois des résidus de chlore et de soude brute que nous avons décrits présentent, sur tous ceux qui ont déjà été proposés, l'avantage :

1° D'utiliser, en les rendant inoffensifs, à peu près la totalité de ces résidus;

2° De n'exiger, une fois la première installation rationnellement faite, que peu de main-d'œuvre;

3° De fournir des produits, soit marchands, soit réutilisables dans l'établissement même, en assez forte proportion pour payer, et même au delà, les frais de leur production.

NOTE ADDITIONNELLE.

Dans le cours de l'été de 1865, par suite du temps sec et chaud, la liqueur de drainage de la butte de charrée s'était fortement concentrée. Elle était limpide, d'une belle couleur rouge-orange, tout à fait semblable à celle d'une dissolution de bichromate de potasse. La densité était égale à 1,107 (14 degrés Baumé).

Un litre de cette solution renfermait environ 70 grammes de soufre.

En effet, 10 centimètres cubes oxydés par évaporation et calcination avec du chlorate de potasse, mélangé de carbonate de soude et de sel marin, ont fourni :

1° 5,110	de sulfate de baryte	correspondant à	0,702	de soufre.
2° 5,055	»	»	0,694	»
3° 5,150	»	»	0,707	»

Un litre de la même solution, précipité par du chlorure

de manganèse neutre, a fourni un précipité très-abondant, qui lavé et séché pesait 120 grammes. Ce précipité renfermait sur 100 parties :

Manganèse	42,20
Soufre combiné au manganèse	24,47
Soufre libre	33,33
	100,00

Ce précipité contenait donc 57,80 pour 100 de soufre et était plus riche en soufre utilisable que les meilleures pyrites du commerce.

Le rapport entre le soufre combiné et le soufre libre démontre que la solution doit renfermer non-seulement des bisulfures de calcium et de sodium, mais encore une certaine quantité de trisulfure. En effet, en calculant ce rapport, on trouve que sur 3 équivalents de S^2Na ou S^2Ca, il y a encore 1 équivalent de soufre en plus dans la solution.

En précipitant cette même liqueur de drainage au moyen des résidus de chlore de Dieuze, tant bruts que déchlorés, mais encore acides, et enfin par ces mêmes résidus déjà déchlorés et neutralisés par la charrée de soude, M. W. Hofmann a obtenu les résultats suivants :

Un mètre cube de liqueur de drainage à 14 degrés Baumé a exigé, pour sa neutralisation complète, 380 litres de résidus de chlore primitifs (solution de chlorures de manganèse et de fer, chlore et acide hydrochlorique libre). Le précipité lavé et séché pesait 108 kilogrammes et renfermait 37 kilogrammes de soufre libre (soluble dans le sulfure de carbone).

Un mètre cube de la même liqueur neutralisée par des résidus de chlore déjà déchlorés, mais encore acides, exigea 460 litres de liqueur acide et fournit un précipité qui, lavé et séché, pesait 104 kilogrammes et renfermait 38 kilogrammes de soufre libre.

Dans ces deux cas, il y eut dégagement abondant d'hydrogène sulfuré.

Enfin, 1 mètre cube de liqueur de drainage, traité par les résidus de chlore déchlorés et presque neutralisés, exigea 450 litres de ces résidus et fournit un précipité pesant 120 kilogrammes et renfermant $39^{kil},8$ de soufre libre.

LETTRE A M. DUMAS.

Monsieur,

Veuillez agréer mes sincères remercîments pour l'obligeance avec laquelle vous avez bien voulu présenter mon travail à l'Académie des Sciences et pour le bienveillant intérêt que vous m'avez témoigné en y ajoutant des éclaircissements qui en constituent le principal mérite.

J'ai éprouvé une certaine satisfaction en voyant dans les *Comptes rendus* que cette présentation avait déterminé M. Pelouze à faire connaître le procédé de M. Schaffner, procédé qui avait été tenu secret jusqu'alors ou du moins qui n'avait pas été publié.

En rédigeant mon travail j'avais pour but, non de faire connaître de nouvelles applications des résidus, réalisables seulement sur une petite échelle, mais de présenter un plan d'ensemble d'une succession d'opérations, ayant pour résultat la dénaturation de la totalité des résidus dans des conditions pratiquement et économiquement réalisables.

Ce plan pourra être discuté et critiqué; je désire même qu'il en soit ainsi, parce que de la discussion et de la controverse résulteront les renseignements les plus utiles pour la pratique industrielle.

C'est un fait généralement admis que, jusqu'à ce jour, l'immense majorité des résidus est jetée (plus des $\frac{19}{20}$) sans subir aucune espèce de dénaturation. J'avais proposé déjà en 1858 d'utiliser les charrées de soude pour la préparation d'hyposulfites, et MM. Townsend et Walker, en Angleterre, ont même fait patenter, en 1860 et 1861, des procédés tout à fait semblables à ceux que j'avais

publiés, et qui, par conséquent, appartenaient au domaine public (Rapport anglais de M. Hofmann, p. 32 et 38). Mais tous les modes d'utilisation déjà essayés, et dont un certain nombre sont parfaitement réalisables, ne peuvent absorber proportionnellement qu'une minime quantité de ces résidus.

Le problème dont j'ai essayé de donner une solution n'offre théoriquement aucune difficulté; les expériences sur une petite échelle s'exécutent très-facilement; mais des difficultés sérieuses se présentent lorsqu'il s'agit de traiter les énormes quantités de résidus produits chaque jour dans les grandes fabriques de produits chimiques.

Si ce n'est point trop abuser de votre temps précieux et de votre bienveillante obligeance, je me permettrai de vous signaler quelques-unes de celles que nous avons rencontrées.

MM. Townsend et Walker (Rapport anglais de M. Hofmann, p. 32) ont également proposé d'utiliser la charrée en la mélangeant avec les résidus de chlore. Ils indiquent les trois conditions suivantes :

1° Excès de résidus de chlore, obtention d'un précipité de soufre;

2° Avec une proportion moindre de résidus de chlore, formation d'un précipité constitué d'un mélange de soufre et de protosulfure de fer, et obtention d'une solution très-pure de chlorure manganeux parfaitement propre à la régénération du peroxyde de manganèse;

3° En employant les deux résidus en proportions convenables pour obtenir une double décomposition complète, il en résulte une solution de chlorure de calcium et un précipité formé d'un mélange de soufre, de sulfure de fer et de sulfure de manganèse, lequel grillé dégage de l'acide sulfureux utilisable.

L'opération n° 1 qui revient à la déchloration, est à la rigueur réalisable en grand; si l'ouvrier évite d'introduire trop de charrée à la fois dans les résidus de chlore, s'il a soin de se placer du côté d'où souffle le vent et si, comme cela a lieu à Dieuze, il se trouve sur un talus élevé à plusieurs mètres au-dessus du bassin, le dégagement d'hydrogène sulfuré n'est pas assez abondant pour devenir dangereux; malgré cela, la convenance de couvrir les bassins et

…ber l'hydrogène sulfuré s'est fait vivement sentir, et … ue indispensable si la déchloration doit être faite régu… chaque jour et sans aucune interruption.

…re brut obtenu est à la vérité mélangé de coke, de ma…tières siliceuses, etc., constituant les impuretés insolubles dans les …ries de la charrée; mais malgré cela, sa teneur en soufre pur est encore assez grande pour que sa combustion puisse s'effectuer sans difficultés.

…opération n° 2, c'est-à-dire la saturation des résidus du chlore … la charrée, comme la proposent MM. Townsend et Walker, est complétement impraticable en grand, si l'on veut opérer à ciel ouvert. En effet, chaque litre de résidus de chlore saturé par la charrée dégage plus de 2 litres d'hydrogène sulfuré; or, on ne lance pas impunément chaque jour, pour saturer 15,000 à 20,000 litres de résidus de chlore, entre 25,000 et 35,000 litres d'hydrogène sulfuré dans l'air atmosphérique, à moins d'opérer dans un désert et de munir les ouvriers d'appareils respiratoires.

En outre, pour obtenir la précipitation du sulfure de fer, il faut déjà employer un excès de charrée, et le précipité de soufre et de sulfure de fer se trouve par suite tellement mélangé d'impuretés (coke, matières siliceuses et alumineuses, carbonate de chaux, excès de charrée), que sa combustion devient difficile, et que la quantité d'acide sulfureux provenant de son grillage est si faible, qu'elle ne paye guère les frais de l'opération.

A plus forte raison l'opération n° 3 est également pratiquement irréalisable. Pour précipiter aussi le manganèse et n'obtenir qu'une solution de chlorure de calcium, il faut non-seulement employer un grand excès de charrée, mais l'agitation continue du mélange et l'intervention de la chaleur deviennent indispensables. A froid, un excès de charrée peut rester extrêmement longtemps en contact avec une solution de chlorure manganeux, sans en précipiter la totalité du manganèse. De plus, le précipité n'est pas simplement formé, comme l'indiquent MM. Townsend et Walker, de soufre, SFe et SMn, mais il contient en outre une cause d'impuretés déjà signalée plus haut, de l'oxyde de manganèse, de la chaux vive, du carbonate de chaux et un excès considérable de charrée. Il devait en être ainsi, car si, dans l'oxysulfure de cal-

cium [2 CaS, CaO], le sulfure de calcium est enlevé pour former, par double décomposition avec Cl^2Mn, du SMn et Cl^2Ca; la chaux, CaO, mise en liberté, ne reste ni inactive ni en solution, mais réagit à son tour sur Cl^2Mn, donnant naissance à MnO et Cl^2Ca. On peut prévoir quel résultat peu avantageux doit fournir le grillage d'un pareil précipité où CaO, MnO, CO^2CaO non-seulement ne fournissent pas d'acide sulfureux, mais sont très-disposés à l'absorber et à le retenir.

On a fait une seule fois à Dieuze une expérience en grand présentant la plus grande ressemblance avec le procédé de M. Schaffner.

Ayant constaté dans la liqueur de drainage du cavalier de charrée, la présence de quantités notables de polysulfures et d'hyposulfites, et un essai, sur une petite échelle, de saturation de cette liqueur par les résidus de chlore, n'ayant pas paru fournir un dégagement notable d'hydrogène sulfuré, on procéda à une opération en grand,

Dans un bassin renfermant de 200,000 à 300,000 litres de liqueur de drainage, on fit couler par un caniveau et sans agiter des résidus de chlore en quantité suffisante pour qu'après la réaction le mélange présentât une légère réaction acide. On espérait que la décomposition de l'hyposulfite produisant de l'acide sulfureux, celui-ci détruirait l'hydrogène sulfuré d'autant plus facilement que la réaction se propagerait graduellement et lentement dans toute la masse de la liqueur.

Mais il n'en fut pas ainsi; il y eut un énorme dégagement d'hydrogène sulfuré, heureusement sans grave accident; mais des ouvriers se trouvèrent mal, on ne put plus s'approcher de cette mare pestilentielle; l'argenterie de Dieuze prit la couleur de l'argent oxydé; les garnitures en laiton des wagons de chemin de fer se revêtirent d'une teinte noir-bronzé superbe; dans un assez grand périmètre des oiseaux tombèrent morts, asphyxiés au milieu de leur vol; il y eut de la part des habitants un tel concert de récriminations, qu'on ne fut plus tenté de recommencer une pareille expérience.

D'après cela, il nous paraît indispensable de neutraliser d'abord les résidus de chlore avant de procéder à la précipitation de Mn

et Fe par des sulfures alcalins ou terreux ; et si cette neutralisation doit être faite avec des produits sulfurés (charrée ou liqueur de drainage), il faut absolument opérer en vases clos, recueillir l'hydrogène sulfuré et le brûler définitivement.

Si, dans le procédé de M. Schaffner, on se contente d'employer la solution de polysulfure calcique à déchlorer les résidus de chlore sans les neutraliser, alors reste toujours l'inconvénient de rejeter dans les cours d'eau une solution de chlorures manganeux et ferreux fortement acide.

M. Pelouze a fait observer très-judicieusement que la charrée se produit en si grandes quantités dans les fabriques, et est en même temps une matière si encombrante et de si peu de valeur, qu'elle ne comporte aucune manipulation extraordinaire.

A la sortie des bacs de lixiviation on ne peut que la déposer, soit près des appareils où elle doit disparaître, soit sur l'emplacement où elle doit rester indéfiniment.

Tout procédé qui entraîne des remaniements, des transports d'un lieu à un autre, l'introduction dans des appareils de lixiviation, quelque simples qu'ils soient, d'où il faudrait ensuite l'extraire de nouveau, etc., ne peut s'appliquer qu'à des quantités restreintes et partielles, et est inexécutable sur une très-grande échelle.

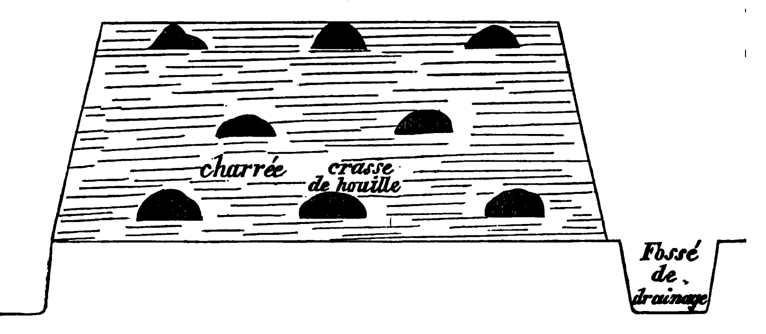
Les dispositions indiquées dans le Mémoire pour le dépôt rationnel des charrées sont faciles à réaliser. En effet, à la production de charrée correspond le fonctionnement de fours à soude brute, et d'appareils d'évaporation et de calcination du sel de soude.

Ces fours et ces appareils chauffés à la houille produisent nécessairement une quantité de crasse de houille exactement proportionnelle à celle de la charrée. Ces crasses, il faut également les enlever et les déposer quelque part.

Or, si en déposant la charrée sur le cavalier ou le monticule on s'arrange à y laisser des sillons longitudinaux d'une certaine profondeur, traversant le cavalier de part en part, et si c'est dans ces sillons qu'on dépose la crasse de houille, on réalise sans dépense extraordinaire l'aération convenable de tout l'amas de charrée.

Au moyen du drainage on retire et l'on utilise, pour ainsi

dire, la quintessence sulfurée de l'amas de charrée, surtout en



favorisant pendant la sécheresse l'écoulement des polysulfures et hyposulfites au moyen d'un arrosage artificiel, mais toujours réalisé mécaniquement.

La composition de la liqueur de drainage exige, du reste, encore une étude sérieuse.

Cette liqueur présente des réactions intéressantes. En la laissant se concentrer spontanément, on a obtenu, à Dieuze, des quantités extrêmement considérables de cristaux jaune-orange qui ne paraissent être autre chose que la combinaison $5CaO, CaS^5 + 20aq$.

Les résultats de quelques analyses se laissent traduire par la formule extrêmement simple $CaOS + 3aq$ et $CaOS + 4aq$.

En saturant la liqueur par de l'acide sulfureux, il se dépose, outre une quantité considérable de soufre, du sulfate de chaux, en même temps qu'il se forme de l'hyposulfite.

Il paraîtrait, à en juger d'après la formation du sulfate de chaux dans ces circonstances, que la liqueur de drainage dût renfermer une combinaison thionique (tri, tétra ou pentathionate calcique). Je me propose de continuer cette étude.

Veuillez m'excuser d'avoir osé vous adresser une lettre si longue; j'y ai été encouragé par la bienveillance que vous avez bien voulu me témoigner en présentant mon travail à l'Académie.

En vous réitérant l'expression de ma sincère reconnaissance, je vous prie d'agréer l'assurance de mes sentiments de respect et de considération la plus parfaite.

E. Kopp.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES CIMENTS HYDRAULIQUES;

PAR M. E. FREMY.

Les beaux travaux de Vicat sur les ciments hydrauliques ont mis hors de doute ce fait fondamental, c'est que l'hydraulicité d'un ciment est due au composé qui se forme lorsqu'un calcaire est calciné en présence de l'argile.

Quels sont les corps qui prennent naissance dans la réaction de la chaux sur l'argile, et auxquels on doit attribuer l'hydraulicité des ciments? Il faut reconnaître que cette question théorique n'est pas encore complétement résolue, et que cette incertitude est peut-être une des causes des difficultés que présentent, dans certains cas, la fabrication et l'emploi des ciments hydrauliques.

On comprend, en effet, que pour apprécier les causes qui influent sur la solidité ou la décomposition des ciments hydrauliques, il faut connaître avant tout leur véritable constitution.

C'est ce point important que j'ai voulu principalement traiter dans le travail dont je présente aujourd'hui le résumé à l'Académie.

Vicat a admis que dans cette calcination d'un calcaire argileux il se forme un silicate double d'alumine et de chaux qui, en s'hydratant, devient la cause de la prise des ciments hydrauliques. La formation d'un silicate faisant gelée avec les acides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer cette théorie de Vicat.

MM. Rivot et Chatonay, dans un travail important sur les ciments, dont je ne saurais faire ici trop d'éloges, ont admis que la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de chaux qui a pour formule $Al^2O^3, 3CaO$, et à du silicate de chaux qui doit être re-

présenté par la formule $SiO^3, 3CaO$. Ces deux sels, mis en contact avec l'eau, produisent les deux hydrates :

$$Al^2O^3, 3CaO, 6HO,$$
$$SiO^3, 3CaO, 6HO,$$

qui deviennent la cause de la prise des ciments.

Dans ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation, qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte de mes recherches que la prise dans l'eau des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1° à l'hydratation des aluminates de chaux; 2° à une action pouzzolanique dans laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates. Les aluminates et les silicates calcaires qui se trouvent dans les ciments jouent donc, selon moi, au moment de la prise, deux rôles différents : les uns s'hydratent, les autres se combinent à l'hydrate de chaux.

Cette théorie de l'hydraulicité des ciments est basée sur des expériences dans lesquelles j'ai étudié les propriétés et l'action mutuelle des quatre corps qui, d'après les habiles ingénieurs que j'ai cités, constituent les ciments hydrauliques.

Ces quatre corps sont :

1° Le silicate de chaux ;

2° Le silicate d'alumine et de chaux ;

3° L'aluminate de chaux ;

4° La chaux caustique.

Il est résulté de ce programme d'expériences plusieurs séries d'essais, dont les détails se trouvent consignés dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et dont je vais faire connaître les principaux résultats.

Silicates de chaux. — J'ai produit synthétiquement les silicates de chaux par toutes les méthodes que la voie humide et la voie sèche m'ont permis d'employer.

Dans ce but, j'ai eu recours à la double décomposition

d'un silicate soluble par un sel de chaux, à la réaction de la silice hydratée sur la chaux, à la calcination, aux températures les plus diverses, des mélanges variables de silice et de chaux.

J'ai obtenu ainsi des silicates de chaux agrégés, frittés et fondus.

Tous ces sels, réduits en poudre impalpable et mélangés ensuite avec de l'eau, ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

Je me crois donc autorisé à dire que, si dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas par l'hydratation de ce sel qu'on peut expliquer la prise du ciment.

Silicates doubles d'alumine et de chaux. — Dans cette série d'essais qui représente, comme la précédente, un nombre considérable d'expériences, j'ai combiné la silice par voie sèche, dans toutes proportions, avec l'alumine et la chaux.

Ces silicates multiples se sont comportés dans leur contact avec l'eau comme les silicates de chaux; ils n'ont jamais produit de crise comparable à celle qui caractérise les ciments hydrauliques.

L'hydratation du silicate double d'alumine et de chaux, qui peut prendre naissance dans la calcination du calcaire argileux, n'est donc pas la cause de la solidification dans l'eau des ciments hydrauliques.

Aluminates de chaux. — J'ai étudié avec les plus grands soins les propriétés des aluminates de chaux, dont l'importance, dans la prise des ciments, a été signalée, avec beaucoup de raison et pour la première fois, par MM. Rivot et Chatonay.

J'ai produit les aluminates de chaux en calcinant à différentes températures des mélanges, en proportions variables, d'alumine et de chaux.

Pour éviter toutes les causes d'erreur provenant des matières étrangères, l'alumine qui a été employée dans mes essais était pure et provenait de la calcination de l'alun ammoniacal : la chaux était également pure et a été produite par la calcination du spath d'Islande. Lorsque la chaux a été obtenue du spath d'Islande, par la calcination au fourneau à vent, elle ne fond pas, mais elle se transforme en une masse cristalline dont la cassure rappelle celle du marbre.

Comme ces essais exigeaient souvent la température la plus élevée que peut donner un fourneau à vent, et que les creusets ordinaires ne peuvent pas résister dans ces conditions à l'influence de la chaux, j'ai employé avec le plus grand avantage, dans la préparation des aluminates de chaux, les creusets de charbon métallique. Ils n'ont que l'inconvénient de laisser passer les vapeurs sulfureuses du combustible, qui produisent à la surface des aluminates des traces de sulfure de calcium cristallisé. On évite dans cette calcination l'influence du soufre, en employant un double creuset en charbon et en plaçant de la chaux en poudre entre les deux parois du creuset.

Dans cette étude des aluminates de chaux j'ai d'abord constaté un fait fort curieux, c'est que l'alumine est un excellent fondant de la chaux, qui même agit sur cette base avec plus d'efficacité que la silice. Opérant des mélanges à proportions diverses de chaux et d'alumine, j'ai pu obtenir de aluminates de chaux parfaitement fondus en chauffant au fourneau à vent des mélanges de

80 de chaux, 90 de chaux,
20 d'alumine, 10 d'alumine.

Le mélange de

93 de chaux,
3 d'alnmine,

s'est même fritté et est entré presque en fusion.

Ces aluminates calcaires qui contiennent une quantité de chaux si considérable sont cristallisés : leur cassure est saccharoïde; leur réaction est fortement alcaline; ils se combinent à l'eau avec dégagement de chaleur : on peut presque les comparer à de la chaux fondue.

Quoique la considération suivante sorte du sujet que je veux traiter ici, il m'est impossible de ne pas appeler l'attention des métallurgistes sur la fusibilité et l'alcalinité de ces aluminates contenant un grand excès de chaux.

De pareils composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore : leur présence dans les laitiers des hauts fourneaux pourrait donc, dans certains cas, éliminer des fontes le soufre et le phosphore que l'on redoute avec tant de raison dans la préparation des fontes destinées à l'affinage et à l'aciération.

Ces aluminates de chaux très-basiques, qui foisonnent dans l'eau comme la chaux vive, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Mais il n'en est pas de même des aluminates de chaux qui sont représentés par les formules

$$Al^2O^3, CaO, \quad Al^2O^3, 2CaO, \quad Al^2O^3, 3CaO,$$

et qui sont moins basiques que les précédents.

Lorsqu'on réduit ces aluminates en poudre fine et qu'on les gâche avec une petite quantité d'eau, ils se solidifient presque instantanément et produisent des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable.

Les aluminates de chaux qui font prise avec l'eau ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz.

J'ai mélangé l'aluminate de chaux $Al^2O^3, 2CaO$ avec 50, 60, 80 pour 100 de sable, et j'ai obtenu des poudres qui, dans l'eau acquéraient la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On comprend l'intérêt que peuvent présenter au point

de vue de la pratique ces mélanges d'aluminate de chaux et de substances siliceuses, lorsqu'il s'agit de produire des blocs résistant à l'influence des agents atmosphériques et à celle de l'eau de la mer : la solution des constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons, qui sont formés presque entièrement de substances siliceuses reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. On devra, dans ce dernier cas, tenir compte des excellentes indications de M. F. Coignet sur les conditions d'agglomération des ciments, dont jai constaté moi-même toute l'importance.

Mes études sur les aluminates m'ont permis d'expliquer une des particularités les plus intéressantes de la fabrication des ciments de Portland.

On sait que ces ciments, aujourd'hui si estimés, ne présentent de qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très-élevée. Or j'ai reconnu précisément que les aluminates de chaux, qui peuvent en raison de leur composition se solidifier dans l'eau, n'acquièrent cette propriété à un haut degré que lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense.

J'ai constaté ce fait curieux en chauffant à des températures variables le même mélange d'alumine et de chaux : celui qui avait été fortement calciné au fourneau à vent et qui était entré en fusion se trouvait beaucoup plus hydraulique que celui qui n'avait pas été chauffé à une température aussi élevée.

Ainsi, dans la fabrication des ciments Portland, la calcination a pour but de faire réagir à une haute température la chaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate calcaire qui prend alors son maximum d'hydraulicité.

Il résulte donc des différentes expériences que je viens d'analyser que l'aluminate de chaux est le principal agent hydraulique des ciments qui sont à prise rapide.

Ce composé calcaire est-il le seul agent d'hydraulicité des ciments? C'est cette question importante qu'il me reste à examiner.

Action de la chaux grasse sur les corps divers. — Si dans la calcination d'un calcaire argileux il se produit de l'aluminate de chaux dont les propriétés hydrauliques ne peuvent plus être mises en doute, il se forme aussi, à n'en pas douter, pendant cette calcination, un silicate calcaire et un silicate d'alumine et de chaux qui, comme on le sait, font gelée avec les acides, mais qui ne s'hydratent pas dans l'eau. Faut-il admettre que le silicate de chaux et que le silicate double d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments hydrauliques ne jouent aucun rôle dans la prise des ciments au contact de l'eau? Je ne le crois pas : cette opinion me paraît confirmée par les expériences suivantes.

J'ai déjà dit que ces silicates n'exercent pas d'action directe sur l'eau et ne peuvent être sous ce rapport comparés aux aluminates calcaires.

Mais un ciment après sa calcination contient de la chaux libre; l'aluminate de chaux en se décomposant dans l'eau peut aussi en produire; j'ai pensé que cette base pourrait peut-être exercer une action sur les corps qui ne s'hydratent pas immédiatement et leur faire jouer le rôle de pouzzolane.

C'est cette hypothèse qui m'a fait entreprendre les expériences suivantes sur les propriétés et la composition des pouzzolanes que je vais résumer.

J'avais d'abord à examiner si, dans les ciments et les mortiers, la chaux grasse agit autrement qu'en absorbant l'acide carbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant.

On sait que dans ces derniers temps l'action chimique de l'hydrate de chaux sur les pouzzolanes a été vivement contestée.

Mes expériences ne laissent à cet égard aucun doute et

prouvent qu'il existe réellement un certain nombre de corps qui peuvent contracter à froid une combinaison avec la chaux hydratée et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Pour déterminer la nature des corps qui jouissent de cette propriété remarquable, j'ai choisi presque tous les composés naturels ou artificiels qui, par leur nature, pouvaient contracter une combinaison avec la chaux; je les ai mélangés avec des quantités variables de chaux anhydre ou hydratée.

Les corps qui ont été principalement expérimentés sont: la silice et l'alumine prises sous leurs différents états, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silicates naturels ou artificiels, les principales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le charbon animal plusieurs produits d'usine. En un mot, j'ai pris tous les composés qui, en raison de leur composition chimique ou de leurs propriétés physiques, par affinité chimique ou par affinité capillaire, pouvaient se combiner à la chaux ou s'unir mécaniquement avec elle.

J'ai voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Mes expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO, HO, est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

J'ai constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises

dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, j'ai donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complétement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles notre savant confrère a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Après avoir étudié les propriétés et la composition des différents éléments qui se trouvent dans les ciments, je résumerai la théorie de leur hydraulicité dans les propositions suivantes :

Je n'admets pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux : ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour moi, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des aluminates de chaux ; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier

lieu un aluminate de chaux représenté par une des formules suivantes :

$$Al^2O^3, CaO — Al^2O^3, 2CaO — Al^2O^3, 3CaO;$$

en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :

$$SiO^3, 2CaO — SiO^3, 3CaO,$$

et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment; il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminate de chaux, lui donne toute son activité.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser ici tous mes remercîments à un jeune chimiste, M. Alfroy, attaché à notre laboratoire de manipulations du Muséum, qui m'a aidé dans mes expériences sur les ciments et qui m'a donné des preuves nombreuses de zèle et d'intelligence.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LA MATIÈRE VERTE DES FEUILLES;

PAR M. E. FREMY.

La substance qui colore les feuilles en vert est certainement une des plus importantes de la végétation : elle est abondamment répandue dans tous les végétaux et paraît exercer de l'influence sur leur respiration; elle se trouve engagée dans des corpuscules qui ne sont pas sans analogie avec les globules du sang des animaux.

Ce corps curieux, que l'on a nommé *chlorophylle*, est cependant à peine connu : sa composition n'a pas été déterminée; nous ne savons pas encore s'il doit être considéré comme un principe immédiat ou comme un mélange de plusieurs corps différents; et jusqu'à présent on n'a pas expliqué les changements de couleur que les différentes phases de la végétation et la nature des végétaux font éprouver à la chlorophylle.

Les recherches que j'ai entreprises déjà depuis quelques années sur la matière colorante des feuilles ont pour but de résoudre plusieurs de ces questions qui intéressent au même degré la chimie et la physiologie végétale.

Dans une première communication, j'ai fait connaître une expérience qui me paraît de nature à jeter un jour nouveau sur la constitution de la chlorophylle.

J'ai démontré que lorsqu'on soumet cette substance à la double action de l'acide chlorhydrique et de l'éther on la dédouble en un corps jaune soluble dans l'éther, que j'ai nommé *phylloxanthine*, et en un autre corps qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et le colore en bleu, que j'ai appelé *phyllocyanine*.

Il m'avait été impossible jusqu'à présent d'étudier ces deux corps, parce que leur purification présentait de grandes difficultés : la substance jaune soluble dans l'éther retenait toujours des corps gras que je n'étais pas parvenu à éliminer complétement; quant à la substance qui colorait en bleu l'acide chlorhydrique, j'avais à redouter son altération par le réactif énergique qui la tenait en dissolution.

Tous mes efforts ont donc eu pour but de trouver des agents moins actifs que les précédents, pouvant dédoubler la chlorophylle sans altérer les produits qui dérivaient de cette réaction.

J'ai reconnu d'abord que tous les acides, même ceux qui sont peu énergiques, opèrent le dédoublement de la chlo-

rophylle et la transforment en un mélange des deux principes que j'avais obtenus au moyen de la liqueur éthéro-chlorhydrique; mais la séparation de ces deux corps produits par les acides m'a présenté des difficultés que je n'ai pas encore pu surmonter.

La chlorophylle a été soumise ensuite à l'action de tissus qui pouvaient avoir des affinités capillaires différentes pour la phylloxanthine et la phyllocyanine. Dans ces conditions, la chlorophylle n'a pas éprouvé de dédoublement.

J'ai eu recours alors à la méthode des dissolvants, dont on doit la découverte à M. Chevreul et qui a rendu de si grands services à la science : des mélanges variables d'alcool et d'eau ont surtout été employés.

En traitant la chlorophylle brute par ces liquides différemment alcoolisés, j'ai obtenu quelquefois des dissolutions jaunes et des résidus dont la couleur verte tournait au vert bleuâtre; mais il m'a été impossible de pousser plus loin le dédoublement et de retirer ainsi de la chlorophylle, par la seule action des dissolvants, une substance jaune et un corps bleu.

C'est alors que j'ai soumis la chlorophylle à l'influence des différentes bases; cette action devait me donner des résultats fort intéressants que j'ai étudiés avec le plus grand soin.

Les bases me paraissent agir sur la chlorophylle de trois façons différentes :

1° Certaines bases hydratées terreuses, telles que la magnésie et surtout l'alumine, agitées avec une dissolution alcoolique de chlorophylle brute, forment de véritables *laques* en se combinant à la substance verte, laissent dans l'alcool une matière jaune peu abondante et surtout un corps gras qui accompagne toujours la chlorophylle dans sa dissolution alcoolique et qui rend sa purification si difficile.

L'alumine peut donc être employée pour purifier la chlo-

rophylle, car la laque qu'elle forme avec la substance verte a peu de stabilité, elle est décomposée par l'alcool bouillant qui retient alors de la chlorophylle débarrassée de corps gras et que l'on peut considérer comme sensiblement pure.

2° Les bases alcalines telles que la potasse ou la soude, mises en ébullition avec la chlorophylle, la dédoublent comme les acides, mais saponifient en même temps les corps gras qui l'accompagnent. On obtient ainsi un liquide savonneux de couleur verte, dans lequel on constate la présence des deux corps produits par la liqueur éthéro-chlorhydrique, mais dont il est difficile de retirer des principes immédiats purs.

3° Les bases alcalino-terreuses, telles que la chaux et surtout la baryte, agissent de la manière la plus remarquable sur la chlorophylle.

J'ai opéré soit sur de la chlorophylle encore contenue dans le tissu utriculaire des végétaux, soit sur celle qui était extraite par l'alcool, ou qui avait été retirée de la laque verte alumineuse.

La substance préparée par cette dernière méthode est celle qui a donné les résultats les plus nets.

Lorsqu'on fait bouillir pendant un temps suffisant de la chlorophylle avec de l'hydrate de baryte, on opère son dédoublement.

La phylloxanthine, qui est un corps neutre insoluble dans l'eau, se précipite avec un sel de baryte insoluble qui contient le second corps, que je nommerai dorénavant *acide phyllocyanique*, parce qu'il se combine à toutes les bases.

La chlorophylle, espèce particulière de corps gras coloré, éprouve donc par l'action des bases énergiques une sorte de saponification, dont la phylloxanthine, corps neutre jaune, serait la glycérine, et l'acide phyllocyanique serait l'acide gras coloré en vert bleuâtre.

Lorsque ce déboublement est opéré, je reprends la masse

par de l'alcool qui dissout la phylloxanthine et qui, par l'évaporation, la laisse cristalliser.

Le phyllocyanate de baryte est traité par l'acide sulfurique qui donne l'acide phyllocyanique soluble dans l'alcool ou l'éther.

On voit que par cette méthode j'obtiens à l'état de pureté les deux principes que je n'avais fait qu'entrevoir dans mon premier travail, en traitant la chlorophylle par la liqueur éthéro-chlorhydrique.

Je peux donc donner aujourd'hui les caractères des deux corps intéressants qui proviennent du dédoublement de la chlorophylle.

La phylloxanthine est neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle peut cristalliser tantôt en lames jaunes, tantôt en prismes rougeâtres, qui par leur aspect rappellent le bichromate de potasse.

La phylloxanthine possède un pouvoir tinctorial considérable qui peut être comparé à celui de l'acide chromique.

Ce principe colorant diffère complétement de celui qui existe dans la plupart des fleurs jaunes; car il prend une magnifique teinte bleue par l'action de l'acide sulfurique concentré, tandis que dans les mêmes circonstances la substance jaune des fleurs se colore en rouge.

Quant à l'acide phyllocyanique, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en donnant à ces liquides une couleur olivâtre dont les reflets sont souvent bronzés rouges ou violets. Tous ses sels sont bruns ou verts; les sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Cet acide se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique en produisant des liqueurs qui, suivant leur concentration, peuvent être vertes, rougeâtres, violacées, ou d'un très-beau bleu. Elles éprouvent dans leur teinte des variations qui rappellent celles du caméléon minéral; un excès d'eau les décompose, en précipitant l'acide phyllocyanique.

Voici donc un acide retiré de la chlorophylle, et qui par l'action de certains réactifs peut prendre des colorations vertes, violettes ou bleues.

C'est là le fait important qui me paraît dominer ce travail, et qui pourra servir à expliquer les différentes teintes qu'offre la chlorophylle dans la végétation.

En présence des résultats que je viens de faire connaître et qui prouvent qu'on peut produire, avec la chlorophylle, une substance jaune et un autre corps qui devient bleu par l'action des réactifs, faut-il admettre que la chlorophylle est un simple mélange d'une substance bleue et d'un corps jaune? Je ne le pense pas.

Pour moi, la chlorophylle est un principe immédiat vert, d'une excessive mobilité, qui sous l'influence de plusieurs réactifs, et probablement par l'action de la végétation, éprouve les modifications que j'ai décrites en produisant des corps différemment colorés.

Lorsque je publierai, dans une prochaine communication, la composition des substances dont je viens de donner la préparation, j'aurai à rechercher si la chlorophylle, en se dédoublant, ne produit pas encore d'autres dérivés.

Tels sont les faits nouveaux, relatifs à la chlorophylle, que je voulais faire connaître à l'Académie. Ils me paraissent de nature à augmenter encore l'intérêt qui s'attache à la curieuse substance qui dans les végétaux, par le rôle qu'elle joue dans la respiration végétale, correspond en quelque sorte à la matière colorante du sang des animaux. Le but de cette communication a été de démontrer que dans un grand nombre de circonstances, par l'action des acides comme par celle des bases, la chlorophylle éprouve une sorte de saponification; elle se dédouble en un corps jaune qui est neutre et cristallisable, et en autre corps qui prend les teintes les plus variées par l'action des réactifs et qui est un véritable acide.

En terminant, l'Académie me permettra de lui dire qu'il

est à ma connaissance qu'un jeune chimiste fort distingué, M. Victor Jodin, étudie depuis longtemps les corps que j'ai produits dans mon premier Mémoire, en traitant la chlorophylle par le liquide éthéro-chlorhydrique. Les résultats qu'il a obtenus et que je connais ont un intérêt que je désire constater ici, pour lui faire prendre date et lui laisser tout le temps de compléter son travail.

SUR LES COMPOSÉS NITREUX

considérés comme n'étant pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers de tournesol vineux mi-ioduré employés comme réactifs de l'ozone;

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 3 juillet 1865.)

Une question qui surgissait directement de mes études sur la variabilité de l'air atmosphérique et sur l'influence que les localités et même les saisons exercent sur cette variabilité, était celle de savoir à quel agent chimique il fallait rapporter la cause de ces diverses anomalies atmosphériques.

Déjà, dans un de mes Mémoires présentés anciennement à l'Académie (1), je lui annonçais en ces termes la possibilité de reconnaître la présence de l'ozone, en substituant au réactif de M. Schœnbein, de nature par trop infidèle, une dissolution aqueuse d'iodure de potassium neutre colorée par le tournesol vineux :

(1) A. HOUZEAU, Méthode analytique pour reconnaître et doser l'oxygène naissant, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV.

« Dans l'application, je me sers de deux tubes ou éprouvettes de 15 à 20 centimètres cubes de capacité, reliés entre eux par un petit tube abducteur à double courbure. Dans la première éprouvette, où doit d'abord se rendre le gaz à examiner, on verse 3 centimètres cubes d'eau pure colorée par environ dix gouttes de tournesol rouge vineux stable, et dans la seconde éprouvette on place 3 centimètres cubes d'une dissolution d'iodure potassique neutre contenant 1 d'iodure pour 100 d'eau. Lorsque le gaz soumis à l'essai renferme de l'oxygène naissant, la teinte du liquide témoin du premier tube ne varie pas ou varie peu, alors que le liquide ioduré passe au brun-violacé, puis au vert-bleu (l'un ou l'autre de ces tons est également caractéristique). Quand, au contraire, ce changement de couleur n'a pas lieu et que l'atmosphère est cependant ozonée, ou qu'il a *lieu en l'absence de l'oxygène actif libre*, c'est que cette atmosphère renferme aussi un principe capable de saturer la potasse produite ou d'*engendrer un sel alcalin en dehors de la préexistence de l'ozone libre.* »

On le voit, les circonstances dans lesquelles le réactif pouvait être en défaut se trouvaient nettement signalées dès 1857, et les moyens pour éviter ces erreurs étaient également indiqués dans le Mémoire complet inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII. Néanmoins, M. Cloëz crut devoir, quatre ans plus tard, appeler l'attention des savants sur la manière de se comporter des composés nitreux vis-à-vis de l'iodure de potassium, bien qu'en réalité, en interprétant les faits à sa façon, on ne trouve encore dans sa critique qu'un cas particulier du principe général exposé dans mon Mémoire.

Cependant les conséquences peu exactes qu'il a tirées de ses observations, et qui tendaient à faire admettre dans l'atmosphère l'existence des composés nitreux, m'ont décidé à faire entrer l'examen de cette nouvelle question dans le

programme que je m'étais tracé pour compléter mes études sur l'air atmosphérique.

C'est le résultat de ce travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie.

I. — ABSENCE DE PREUVES RELATIVES A LA PRODUCTION D'UN NITRITE ALCALIN DANS LA RÉACTION DES COMPOSÉS NITREUX SUR L'IODURE DE POTASSIUM.

D'abord, laquelle des combinaisons de l'azote avec l'oxygène désigne-t-on de préférence sous le nom de *composés nitreux*? Est-ce l'acide azotique (AzO^5), l'hypoazotide (AzO^4), l'acide azoteux (AzO^3) ou le bioxyde d'azote (AzO^2)? Ou bien entend-on surtout par cette désignation l'ensemble de ces combinaisons? Acceptons cette dernière interprétation, qui est la plus large, et voyons lequel de ces composés nitreux doit nous occuper sérieusement.

Ce ne peut être ni le bioxyde d'azote ni l'acide azoteux, dont l'existence paraît impossible par suite de leur grande instabilité. Le premier se convertit, on le sait, en hypoazotide au contact de l'air, et la transformation du second en acide azotique et en bioxyde d'azote commence déjà à zéro degré (Fritzsche). Il ne peut donc être question ici que de l'acide azotique et de l'hypoazotide; mais déjà les auteurs sont d'accord pour reconnaître que l'acide nitrique pur ne décompose pas l'iodure de potassium à la température ordinaire, surtout dans les conditions de dilution où se trouvent ces deux corps quand on les emploie suivant mes prescriptions (1).

Dans tous les cas, cette décomposition deviendrait-elle possible, qu'elle ne saurait produire que de l'azotate de potasse qui est neutre.

(1) J'ai fait voir, dans le Mémoire déjà cité, que l'acide sulfurique qui attaque la dissolution concentrée d'iodure de potassium n'exerce plus sur elle aucune action, même à l'ébullition, lorsque les deux corps sont dissous dans une quantité d'eau suffisamment grande.

Dans la question en litige, il faut donc se préoccuper principalement de l'influence incontestable de l'hypoazotide sur l'iodure de potassium.

On n'ignore pas cependant, depuis les travaux de M. Chevreul, de M. Peligot et d'autres chimistes, que le point saillant de l'histoire de l'acide hypoazotique, c'est sa facile transformation, d'une part en acide azotique et en bioxyde d'azote, au contact de l'eau :

$$(3\,AzO^4 + Aq = 2\,AzO^5 + AzO^2),$$

et d'autre part, sa conversion en acide azotique et en acide azoteux au contact d'une base :

$$(2\,AzO^4 + 2\,MO = MO,\ AzO^5 + MO,\ AzO^3),$$

c'est-à-dire que cet hypoazotide simule au contact des bases, une combinaison instable d'acide azotique anhydre et d'acide azoteux ($AzO^5 + AzO^3 = 2\,AzO^4$).

En conséquence, l'iodure de potassium n'étant pas une base et pouvant même résister, comme nous venons de le voir, à l'action énergique des acides sulfurique et nitrique étendus d'eau, il n'est pas impossible qu'en présence de la dissolution aqueuse d'un tel sel, l'hypoazotide dilué dans l'air ne se comporte pas autrement qu'il le fait au contact de l'eau pure, en engendrant simplement de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

Ainsi, on se rendrait difficilement compte, dans ces conditions, de la production d'un nitrite alcalin, et comment la liqueur conserverait son alcalinité en présence d'un excès d'acide azotique que l'iodure ne peut saturer.

Il faut donc que l'alcalinité signalée ait une autre origine. Il pourrait bien arriver qu'elle fût due à l'ozone formé pendant les oxydations successives du bioxyde d'azote mêlé d'air, ainsi qu'en produit, on le sait, le phosphore lorsqu'il s'oxyde dans des conditions analogues.

D'ailleurs, la source atmosphérique de l'hypoazotide ne

serait pas plus facile à expliquer en dehors des circonstances spéciales signalées par Cavendish. Toutes les observations ozonométriques constatent, en effet, la coloration des papiers iodurés, sans la manifestation de la foudre et des éclairs. Il faudrait recourir, parmi les causes connues, à l'influence solaire sur l'acide nitrique libre dans l'air, et encore se trouverait-on en opposition avec cet autre fait prouvé par les ozonistes, à savoir : la coloration fréquente des papiers réactifs pendant la nuit et pendant des jours sans soleil.

D'un autre côté, la présence de l'acide nitrique libre dans l'air n'est rien moins que prouvée. La déduire, comme on l'a fait prématurément, de la présence du nitrate potassique dans une dissolution de carbonate de potasse qui a servi à laver des quantités plus ou moins grandes d'air n'est pas une preuve suffisante, puisque M. Schœnbein a démontré une semblable nitrification de la potasse par un mélange d'air et d'ozone. L'apparition du nitrate de potasse dans ces conditions prouve autant l'existence dans l'atmosphère de l'ozone que de l'acide nitrique ou des nitrates. En outre, le même auteur a annoncé que du nitrite d'ammoniaque prenait encore naissance par la simple évaporation de l'eau au contact de l'air. Or, dans l'expérience de M. Cloëz, le composé nitreux signalé dans le liquide alcalin pourrait encore avoir cette autre origine.

Ainsi, la présence dans l'air atmosphérique de l'hypoazotide et l'explication de sa manière d'agir sur l'iodure de potassium sont trop problématiques pour que la critique sensée puisse s'en faire une arme sérieuse contre les observations ozonométriques.

Prouvons d'ailleurs maintenant que cette hypothèse est en contradiction avec les faits constatés directement sur l'atmosphère.

II. — Contradiction entre l'hypothèse de l'existence des composés nitreux dans l'air et les observations météorologiques.

En effet, si l'hypoazotide et l'acide azotique étaient la cause de la coloration bleue que prennent à l'air les papiers de tournesol vineux mi-ioduré, on devrait constater surtout cette altération des réactifs dans les localités où l'acidité est le moins équivoque. Or, c'est précisément le contraire qu'on observe. A Paris, où la présence de l'acide aérien (1) est si manifeste et presque normale (rue du Temple, au troisième étage; rue Saint-Martin, au Conservatoire des Arts et Métiers), mes papiers ne bleuissent jamais ou presque jamais, tandis qu'à la campagne (Montmorency; la Queue-en-Brie, près Paris; Juziers, près Meulan; Nanteau, près Fontainebleau; hameau des Cottes, près Rouen; Écorchebœuf, près Dieppe), dont l'air présente si rarement une semblable réaction acide, la coloration intense des papiers iodurés est très-fréquente. Donc l'acide aérien ne simule pas l'ozone.

Mais n'y a-t-il pas à craindre l'effet opposé, c'est-à-dire que l'acidité de l'air ne masque la réaction de l'ozone en saturant la potasse produite?

En principe, cette crainte est fondée; mais en fait, on n'a pas eu l'occasion d'en constater souvent l'influence, comme on peut le voir par cet autre exemple :

---

(1) Cet acide n'est pas de l'acide carbonique, car les papiers de tournesol bleu sensible qui ont rougi ne redeviennent pas bleus quand on les expose à la température d'un bain-marie, même dans le vide.

JUIN 1860.	AIR DE LA VILLE DE ROUEN (partie haute).		AIR DE LA CAMPAGNE (environs de Rouen). HAMEAU DES COTTES.	
	Papier vineux mi-ioduré décelant l'ozone atmosphérique. Renouvelé toutes les 24 heures.	Papier bleu décelant l'acide aérien. Renouvelé toutes les 24 heures.	Papier vineux mi-ioduré décelant l'ozone atmosphérique. Renouvelé toutes les 24 heures.	Papier bleu décelant l'acide aérien. Renouvelé toutes les 24 heures.
16	Colorat. bleue très-intense.	Acidité nette.	Coloration bleu-violet.	
17	Coloration bleu-violet.	Acidité plus forte.	Colorat. bleue intense.	Acidité bien apparente.
29	Coloration bleu-violet.	Indice notable d'acidité.	Colorat. bleue intense.	Pas d'observation.
30	Colorat. bleue très-intense.	Acidité faiblem. augmentée.		

Malgré l'acidité permanente de l'air, la coloration bleue du papier de tournesol mi-ioduré n'a donc cessé d'être visible; néanmoins, on doit attribuer à l'acide aérien la propriété de diminuer la sensibilité du réactif vineux, comme on le constate quand le réactif est exposé plusieurs jours à l'air sans donner aucun indice de la présence de l'ozone.

Dans une série d'observations négatives de vingt-cinq jours faites à la ville (septembre 1860), ayant été conduit à soupçonner la mauvaise qualité des papiers employés, on eut l'idée de transporter quelques-uns d'entre eux à la campagne, où d'autres papiers décelaient la réaction de l'ozone. Douze heures après, ils avaient bleui dans leur partie iodurée. Si l'on était tenté d'expliquer ce phénomène par la formation dans l'air de la ville d'un nitrite alcalin devenu visible par un excès d'acide, mais réapparaissant à la campagne par l'élimination ou la neutralisation de l'acide, on s'en trouverait tout de suite empêché par une autre observation comparative faite en même temps. En effet, un

semblable papier, qui n'avait pas été préalablement exposé à l'air de la ville, avait également accusé le même jour à la campagne la présence de l'ozone (1).

Ainsi, les observations météorologiques directes contredisent ce qui avait été récemment annoncé : l'acide aérien, loin de bleuir le tournesol vineux mi-ioduré à la manière de l'ozone, tend plutôt à faire disparaître cette coloration caractéristique quand elle a lieu. Et ces observations ont en ce moment d'autant plus de poids qu'elles n'ont pas été instituées pour les besoins de la cause. Cependant, il m'a paru utile de les vérifier en opérant sur de l'air pris dans deux villes assez distantes l'une de l'autre. C'est dans ce but que M. Léopold Levert a eu l'obligeance de répéter à Paris les mêmes expériences qu'on exécutait en même temps à Rouen dans des appareils semblables et avec des papiers identiques préparés avec la même teinture de tournesol sensible et la même dissolution d'iodure de potassium neutre.

Voici quels ont été les résultats pendant le mois d'avril 1861.

---

(1) Il serait plus exact de dire : la présence du principe actif. C'est donc, sous toutes réserves, qu'on conserve ici le mot *ozone*.

AVRIL 1861.	AIR DE LA STATION DE PARIS, rue du Temple, au 3e étage.		AIR DE LA STATION DE ROUEN, 17, rue Bouquet, 2e étage.	
	Tournesol vineux mi-ioduré, renouvelé toutes les 24 h.	Tournesol bleu sensible, renouvelé toutes les 24 heures.	Tournesol vineux mi-ioduré, renouvelé toutes les 24 h.	Tournesol bleu sensible, renouvelé toutes les 24 heures.
16	A pâli sans bleuir.	Bleu pâle.	A pâli sans bleuir.	
17	Id.	Bleu un peu plus pâle.	A pâli sans bleuir.	
18	Id.	Vire au rouge.	Très-bleu.	Exposé le 18.
19	Id.	Rouge franc, exposé le 19.	Très-bleu.	Bleu pâle
20	Id.	Bleu pâle.	Violet.	Assez décoloré, mais vire au rouge sur les bords.
21	Id.	Rouge franc.	Bleu.	Décoloré.
22	Id.	Rouge franc, exposé le 23.	Violet.	Exposé le 21, bleuit davantage.
23	Id.		Violet.	Vire au rouge sur les bords.
24	Id.	Bleu pâle.	Bleu.	Même état.
25	Id.	Bleu un peu plus pâle.	Très-bleu.	Décoloré.
26	Id.	Vire au rouge.	Très-bleu.	
27	Id.	Rouge, exposé le 27.	Très-bleu.	Exposé le 27.
28	Id.	Bleu pâle.	Très-bleu.	Assez décoloré.
29	Id.	Bleu plus pâle.	Bleu.	Décoloration presque complète.
30	Id.	Rouge.	Violet.	Blanc rosé.

L'air de Rouen a donc manifesté des propriétés décolorantes beaucoup plus énergiques que l'air de Paris, et en outre il a bleui, contrairement à ce dernier, la partie iodurée du tournesol vineux.

Néanmoins l'acidité normale des deux airs a été signalée.

Or, si les interprétations que M. Cloëz a données de ses expériences étaient exactes, si l'acide aérien était de l'acide azoteux ou de l'acide hypoazotique, et si on devait lui attribuer la coloration bleue du papier rouge vineux, cette coloration aurait dû apparaître dans les deux cas; d'autant plus que les papiers mi-iodurés qui, à Paris, n'avaient donné que des résultats négatifs, ont bleui dès qu'ils ont été exposés pendant douze heures dans l'air de Rouen. Ainsi, on voit que, discutées à cet autre point de vue purement météorologique, les assertions de M. Cloëz ne sont pas plus admissibles.

Complétons maintenant notre démonstration par de nouveaux arguments tirés de l'analyse chimique.

III. — Nouvelle contradiction entre les propriétés actives de l'air de la campagne et l'absence des composés nitreux.

Si les composés nitreux sont, toujours au dire de notre savant contradicteur, la cause des altérations que les papiers iodurés subissent dans leur exposition à l'air de la campagne, il devra être possible de les retrouver dans les réactifs altérés. Or, l'expérience prouve encore qu'il n'en est pas ainsi.

En effet, dans l'hypothèse de l'existence des acides nitreux et nitrique dans l'air, nous avons pensé faciliter leur absorption en exposant dans l'atmosphère, à l'abri du soleil et de la pluie, de grandes surfaces de calicot imprégnées de bicarbonate de soude, l'activité chimique de cette atmosphère nous étant d'ailleurs indiquée par des papiers de tournesol mi-ioduré à sensibilité différente.

Au contact de ces surfaces absorbantes, les composés nitreux devaient être retenus à l'état fixe, sous forme de nitrate et de nitrite, car d'après la formule

$$(2\,AzO^4 = AzO^5 + AzO^3),$$

92 ou 2 équivalents d'hypoazotide produisent au conctact des bases 54 d'acide nitrique et 38 d'acide nitreux.

Or, M. Boussingault ayant fait connaître une méthode fort exacte de dosage de l'acide nitrique (1) et dont la sensibilité est telle, qu'elle permet d'apprécier aisément des dixièmes de milligramme de cet acide, j'ai songé à l'appliquer à la solution du problème en litige. Évidemment, sans se préoccuper du dosage rigoureux des nitrites, il était possible et non moins rationnel de surprendre l'intervention de l'hypoazotide par le dosage de l'acide nitrique, l'un des produits les mieux connus de sa transformation et celui qui se forme aussi en plus grande quantité, comme on vient de le voir.

A cet effet, douze mouchoirs en tissu fin de coton et mesurant chacun 38 décimètres carrés de surface ont été imprégnés séparément de 50 centimètres cubes (2) d'une dissolution de bicarbonate de soude pur contenant par litre 5 grammes de sel alcalin. Après dessiccation dans un appartement clos et inhabité, ils furent soigneusement enfermés. On soumit d'abord l'un d'eux à l'analyse pour savoir si, malgré le soin apporté à sa préparation et à la purification du sel de soude, il ne recélait pas encore quelques minimes quantités de nitrate ou de nitrite. Voici le procédé suivi :

Le mouchoir préparé est épuisé successivement avec 100 grammes d'eau froide pure jusqu'à concurrence d'une

---

(1) Boussingault, Mémoire sur le dosage de l'acide nitrique en présence des matières organiques (*Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. II), chez Gauthier-Villars, libraire. Prix : 5 francs.

(2) C'est-à-dire la quantité nécessaire pour imbiber tout le mouchoir sans qu'il y ait déperdition de liquide par l'égouttage.

addition de 450 centimètres cubes de liquide. On commence d'abord par une addition de 150 centimètres cubes d'eau et on n'en retire par l'expression que 100 centimètres cubes. La totalité des eaux de lavage réunies, formant un volume de 400 centimètres cubes, est, après une filtration préalable, évaporée dans une capsule jusqu'à réduction de 3 centimètres cubes, lesquels sont ensuite introduits dans un petit tube gradué étroit, d'une capacité de 5 centimètres cubes. Le complément de ces 5 centimètres cubes est donné par le liquide provenant du lavage à courte eau de ladite capsule. On verse ensuite ce liquide sur un tout petit filtre, et on prélève, sur la liqueur limpide, 4 centimètres cubes qu'on introduit dans le tube à réaction, pour le traiter par l'acide hydrochlorique pur et une dissolution titrée d'indigo, conformément aux prescriptions de M. Boussingault (1). Dans une série de mes expériences dont je donne ici les résultats, une goutte seulement (ou $0^{cc},05$) de l'indigo titré, dont

---

(1) Quand on opère sur une dissolution de nitrate de potasse pur, et à plus forte raison lorsqu'elle se trouve mélangée, comme c'est le cas, à un carbonate alcalin, il est toujours prudent, avant l'addition de l'acide hydrochlorique, d'ajouter à la liqueur saline une ou deux gouttes de l'indigo titré. On évite ainsi une déperdition d'acide nitrique. Cette précaution devient une nécessité quand on dose un nitrite au lieu d'un nitrate.

Il faut aussi se mettre en garde, dans l'application de cette méthode, contre l'influence qu'exercent certains corps en faisant doser trop bas les nitrates : tel est le cas pour le sel ammoniac (AzH^4HCl), ainsi qu'on peut le voir par ces résultats :

1 milligramme de nitrate de potasse a décoloré seul.	$3^{cc},60$ indigo.
1 milligramme de nitrate de potasse mêlé à $0^{gr},25$ de sel ammoniac n'a plus décoloré que.......	$2^{cc},85$
Différence.....	$0^{cc},75 = 0^{mgr},21$ nitre.

Le sel marin, du moins à la dose où il a été porté dans mes expériences, c'est-à-dire à $0^{gr},20$, n'agit pas sur le titrage de l'indigo. Exemple :

1 milligramme de nitrate de potasse pur a décoloré seul.	$1^{cc},10$ indigo.
1 milligramme de nitrate de potasse mêlé à $0^{gr},20$ de sel marin a décoloré........................	$1^{cc},15$ indigo.
Différence.....	$0^{cc},05$

$2^{cc},8$ représentaient 1 milligramme de nitrate de potasse, était décolorée par les 4 centimètres cubes provenant de la concentration des eaux de lessivage du mouchoir témoin, ce qui montre que ce mouchoir ne renfermait au maximum (1), à l'état de salpêtre de soude, que $0^{mgr},011$ d'acide nitrique.

Pour nous assurer d'ailleurs que cette trace de composés nitreux dosée ne provenait pas d'une insuffisance de la méthode suivie, on a préparé un mouchoir identique avec la même dissolution de bicarbonate de soude, mais à laquelle on avait ajouté 2 centimètres cubes d'une liqueur titrée contenant $0^{mgr},534$ d'acide nitrique ou 1 milligramme de nitrate de potasse. Voici le détail de l'expérience avec un indigo titré dont $2^{cc},2$ sont décolorés par 1 milligramme de nitrate de potasse.

Avant on lisait sur la burette à indigo...	cc 3,1	
Après.............	4,8	
D'où indigo........	1,7	= $0^{mgr},412$ acide nitrique contenu dans les 4 centimètres cubes des eaux de lavage concentrées.

Soit, pour la totalité du mouchoir (5 centimètres cubes), acide nitrique........................	mgr 0,515
A déduire acide nitrique préexistant dans le mouchoir.	0,011
D'où acide réel trouvé.........	0,504

Résumé.

Acide nitrique mis sous forme de nitrate..........	mgr 0,534
Acide nitrique retrouvé....	0,504
Différence....................	0,030

(1) Je dis au maximum parce qu'une partie de l'indigo a pu être décolorée par du nitrite.

Autre résultat sur un mouchoir semblable.

	mgr
Acide nitrique mis sous forme de nitrate..........	0,534
Acide nitrique retrouvé........................	0,469
Différence..................	0,065

Ainsi, quand il existe dans les mouchoirs même de très-petites quantités d'acide nitrique, la méthode de mon savant maître, M. Boussingault, permet de les retrouver avec une suffisante précision.

Application de la méthode de M. Boussingault à l'examen des mouchoirs exposés à l'air de la campagne.

Parmi les essais que j'ai entrepris à ce sujet, et qui tous s'accordent entre eux, je rapporterai le résultat d'une expérience qui s'est accomplie dans les circonstances les plus favorables à l'opinion que je combats.

Le 14 janvier 1865, à une heure de l'après-midi, sous un hangar ouvert à tous les vents et placé au milieu d'une prairie dans la campagne de Rouen, on expose pendant vingt-quatre heures un mouchoir alcalinisé et mesurant 38 décimètres carrés de surface. Le vent d'ouest souffle violemment, et pendant la nuit il survient un orage avec pluie, tonnerre et éclairs. Déjà, dans la nuit du 12, il y avait eu chute de grêle, et la foudre s'était fait entendre également dans la nuit du 13 au 14.

Pendant la durée de l'exposition du mouchoir, la température de l'air a été : maxima + 9 degrés, minima + 2 degrés ; le baromètre a marqué $0^m,736$ à 0 degré, et l'hygromètre 93 degrés.

Plusieurs de mes papiers réactifs, à sensibilité très-différente, ont été placés les uns à côté des autres près des mouchoirs. Tous ont fortement bleui dans leur partie iodurée. Le lavage de chacun des mouchoirs, fait d'après la méthode indiquée plus haut, a fourni un liquide ambré

dans lequel l'application du procédé de M. Boussingault pour la recherche de l'acide nitrique a donné les résultats suivants : titre de l'indigo, $2^{cc},2 = 0^{mgr},534\,AzO^5$.

Avant on lisait sur la burette..........	cc 2,3
Après.............	2,35
Différence....	0,05 = 0^{mgr},012 acide nitrique dans les 4 centimètres cubes des eaux de lessivage.

Soit, pour la totalité des 5 centimètres cubes acide nitrique..................................	mgr 0,015

Résumé.

Acide nitrique trouvé dans le mouchoir exposé à l'air....................................	mgr 0,015
A déduire acide nitrique préexistant dans le mouchoir témoin non exposé..................	0,011
Différence comprise dans la limite d'erreur...	0,004

Ainsi, absence des composés nitreux dans des mouchoirs exposés pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère agitée et colorant en *bleu intense* des papiers de tournesol vineux mi-ioduré, sensible et *peu sensible* (1). Même résultat négatif avec des mouchoirs exposés à l'air très-actif du parc d'Écorchebœuf, situé à trois ou quatre lieues de Dieppe,

(1) On remarquera d'ailleurs que la présence des composés nitreux dans les mouchoirs exposés à l'air de la campagne n'eût pas démontré davantage le rôle qu'on leur attribue sur les réactifs de l'ozone, car ils eussent très-bien pu être apportés à l'état de nitrate ou de nitrite, sans action sur ces réactifs. On sait aussi que M. Boussingault, dans ses importants travaux sur les eaux météoriques, a constaté, dans la rosée provenant de la condensation de l'humidité atmosphérique, une proportion d'ammoniaque très-supérieure à celle que pouvait saturer l'acide nitrique également dosé dans cette rosée, ce qui paraît encore exclure l'existence des acides nitreux libres dans l'atmosphère.

Un éminent météorologiste, M. Ch. Sainte-Claire Deville, est arrivé également, de son côté, à des résultats analogues.

et que son propriétaire, M. Jules Reiset, avait eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition.

Application de la méthode de M. Boussingault à l'examen des mouchoirs exposés à l'air nitreux artificiel.

Pour conserver à l'expérience précédente toute sa valeur, et montrer une fois de plus que les résultats négatifs ne pouvaient être dus à l'insuffisance de la méthode suivie pour retrouver les composés nitreux, il était encore utile de la soumettre à un nouveau contrôle, celui de la synthèse.

A cet effet, on a disposé, dans une chambre en cristal, une atmosphère nitreuse artificielle composée d'air ordinaire additionné de 0,00005 de son volume d'hypoazotide, conformément aux indications mêmes de M. Cloëz; et, dans cette atmosphère, nous avons exposé pendant ving-quatre heures, comme en opérant sur l'air de la campagne, un mouchoir alcalinisé et deux papiers mi-iodurés de sensibilité fort différente. On constate, après l'expérience, que des deux papiers réactifs employés, le *sensible seul* avait fortement bleui dans sa partie iodurée, l'autre n'avait subi *aucune altération*, ce qui montre que le principe actif était en trop petite quantité pour l'impressionner. Cependant on a retrouvé, dans les eaux de lessivage du mouchoir, une proportion très-notable de nitrate, ainsi que l'établissent les données qui suivent :

	cc
Volume des eaux de lessivage concentrées..........	5,0
Volume prélevé pour la recherche des composés nitreux..	4,0

Titre de la liqueur indigo $2^{cc},2$ { $1^{mgr},000$ nitrate de potasse. / 0,534 acide nitrique. }

	cc
Avant on lisait sur la burette à indigo........	3,40
Après..............................	8,30
D'où indigo décoloré par les composés nitreux..	4,90

représentant acide nitrique $1^{mgr},189$.

Soit, pour le volume total ou 5 centimètres cubes des eaux de lessivage concentrées : 1^{mgr},486 acide nitrique.

Ainsi, par la méthode suivie, il est possible de constater, sur un mouchoir exposé dans un air rendu nitreux artificiellement, de petites quantités de composés nitreux, *alors même qu'il n'y en a pas dans cet air une dose suffisante pour bleuir le tournesol vineux mi-ioduré peu sensible.*

Par conséquent, si l'on n'en a pas retrouvé dans les mouchoirs exposés à l'air de la campagne, c'est qu'ils n'en contenaient pas, d'autant plus que cet air était bien plus riche en principe actif que l'atmosphère artificielle, puisque, contrairement à celle-ci, il avait pu bleuir fortement le papier réactif le moins sensible.

Répétée à plusieurs reprises, cette expérience a toujours fourni des résultats semblables.

Enfin, vérifiée une dernière fois et d'une manière comparative, en transportant la chambre de cristal à air nitreux artificiel sous le hangar même où les mouchoirs étaient exposés à l'air de la campagne, de façon à soumettre les deux séries de mouchoirs aux mêmes *influences lumineuses*, toujours on a constaté l'absence des composés nitreux dans les mouchoirs alcalinisés exposés vingt-quatre heures à l'air très-actif de la campagne, et leur présence constante, au contraire, et en quantité notable, dans les mouchoirs soumis à l'air nitreux artificiel de la chambre en cristal, alors que cet air s'était montré inactif vis-à-vis du papier mi-ioduré peu sensible.

Par conséquent, on peut conclure de toutes ces observations que *les composés nitreux ne sont pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux réactifs que j'emploie pour constater son activité chimique.*

RÉSUMÉ.

De ce qui précède on peut conclure :

1° Parmi les composés nitreux connus

(AzO^2, AzO^3, AzO^4, AzO^5),

il n'y a que l'acide azotique et l'hypoazotide qui puissent exister à l'état libre dans l'air.

2° L'acide nitrique, comme l'acide sulfurique suffisamment dilué, n'a pas d'action sur l'iodure de potassium neutre en dissolution étendue. Cependant, il n'en est pas de même d'un mélange d'air et d'hypoazotide; mais alors l'alcalinité signalée dans le sel de potassium soumis à cette action s'explique mieux en la supposant produite par l'ozone engendré sous l'influence de l'oxydation même du bioxyde d'azote, auquel, on le sait, l'hypoazotide donne naissance au contact de l'eau, qu'en la faisant déduire, également par hypothèse, d'une formation de nitrite de potasse.

3° Les expériences à l'aide desquelles on a prétendu établir la présence de l'acide nitrique libre dans l'atmosphère sont trop imparfaites pour que la conclusion qu'on en a tirée ne soit pas au moins réservée.

4° Aucune observation sérieuse ne prouve davantage l'existence de l'hypoazotide et surtout sa persistance à l'état de liberté dans l'air.

5° Non-seulement l'hypothèse de l'existence des composés nitreux dans l'air ne facilite pas l'interprétation des résultats constatés sur l'atmosphère par l'emploi des papiers iodurés à base d'amidon ou de tournesol vineux, mais de plus elle se trouve en contradiction formelle avec les faits mis en évidence par les observations ozonométriques. En général, c'est quand l'air manifeste des propriétés acides moins prononcées, que les réactifs de l'ozone se colorent le plus.

6° Si les composés nitreux étaient la cause des colorations que prennent dans l'air de la campagne les papiers réactifs, on devrait retrouver ces mêmes composés nitreux dans les surfaces absorbantes de nature alcaline qu'on

expose à leur influence. Or, on n'en retrouve jamais dans les conditions qui ont été signalées dans le Mémoire. Et cependant, ces mêmes surfaces absorbantes soumises à l'action d'une atmosphère rendue artificiellement nitreuse à la dose de 0,00005 en volume, retiennent des quantités facilement appréciables de nitrate.

Les deux exemples suivants fournissent la preuve de ces assertions.

Air très-actif de la campagne (les papiers réactifs sensibles et peu sensibles bleuissent fortement).

	mgr
Acide nitrique dosé dans le mouchoir alcalin exposé vingt-quatre heures à l'air très-actif	0,015
Acide nitrique dosé dans le mouchoir alcalin témoin non exposé à l'air	0,011
Différence comprise dans la limite d'erreur	0,004

Air rendu artificiellement nitreux (contenant en volume 0,00005 d'hypoazotide).

Le papier réactif peu sensible n'a pas varié.
Le papier sensible, au contraire, a fortement bleui.

	mgr
Acide nitrique dosé dans le mouchoir alcalin exposé vingt-quatre heures à l'air nitreux	1,486
Acide nitrique dosé dans le mouchoir alcalin témoin non exposé	0,011
Acide nitrique apporté	1,475

7° Par conséquent, *les composés nitreux ne sont pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux réactifs employés pour constater son activité chimique.*

DE L'ACTION DU PLATINE, DU RUTHÉNIUM, DU RHODIUM ET DE L'IRIDIUM

sur l'eau de chlore, sur les dissolutions aqueuses des hypochlorites, sur le peroxyde d'hydrogène et sur l'oxygène ozonisé;

PAR M. C.-F. SCHOENBEIN.

(Traduit de l'allemand, par M. Feltz.)

Dans un de mes derniers Mémoires j'ai annoncé qu'une dissolution alcoolique de photocyanine décolorée par la quantité de chlore strictement nécessaire redevient bleue sous l'action du noir de platine, de même que sous l'action de la lumière solaire. Cette coloration tient à une séparation du chlore de la photocyanine; on pourrait donc supposer que le métal se combine avec le chlore comme le thallium, le zinc, le chlorure de zinc et d'autres substances avides de chlore qui, d'après mes observations antérieures, ramènent au bleu la photocyanine décolorée par de l'eau de chlore. Il se peut aussi que le platine agisse de la même manière que la lumière, c'est-à-dire qu'il détermine le chlore absorbé par la photocyanine à réagir sur l'eau pour se transformer en acide chlorhydrique et en oxygène.

L'eau de chlore se combine très-lentement avec le platine, et cependant le platine réduit à un grand état de division colore presque instantanément une dissolution de photocyanine décolorée par de l'eau de chlore, à condition toutefois qu'il n'y ait pas de chlore en liberté; j'ai supposé que le platine produit cette coloration rapide en transformant le chlore et l'eau en acide chlorhydrique et en oxygène, et les réactions que je vais décrire prouvent que ma supposition était entièrement fondée.

Du noir de platine projeté dans de l'eau de chlore concentrée produit un dégagement de nombreuses bulles gazeuses qui, convenablement recueillies, possèdent toutes

les propriétés de l'oxygène ordinaire; il va sans dire que ce dégagement de gaz est d'autant plus abondant que l'eau renferme plus de chlore et que le noir de platine en contact avec le chlore est en plus grande quantité. Dans une expérience faite avec 80 grammes d'eau de chlore et 5 grammes de noir de platine, j'ai obtenu, dans l'espace de douze heures, 15 centimètres cubes d'oxygène; j'ajouterai que la mousse de platine fraîchement préparée produit aussi un dégagement appréciable d'oxygène avec l'eau de chlore; ce dégagement est cependant moins abondant que celui que produit, toutes choses égales d'ailleurs, le noir de platine.

Le ruthénium à l'état spongieux exerce sur l'eau de chlore une action bien plus énergique que le platine, ainsi que cela résulte des expériences suivantes. En introduisant, sous une petite cloche à gaz renversée sur de l'eau de chlore concentrée qui la remplit, de petits morceaux de ruthénium spongieux ne pesant ensemble que $0^{gr},15$, je vis se produire instantanément un dégagement de gaz tellement abondant, que les petits fragments de ruthénium se soulevèrent sous l'action des bulles gazeuses qui se dégageaient à leur surface, et qu'en dix minutes il y eut déjà 5 centimètres cubes d'oxygène dégagé. Il est presque inutile de dire que le dégagement, plus abondant au commencement, se ralentissait au fur et à mesure que le chlore diminuait dans le liquide essayé.

J'ai fait agir les mêmes fragments de ruthénium spongieux pendant quatorze jours sur de l'eau de chlore fréquemment renouvelée, sans pouvoir constater une diminution dans le dégagement d'oxygène; on peut conclure de cette expérience que l'action du ruthénium sur l'eau de chlore ne diminue pas, quelque longtemps que ces deux substances se trouvent en contact.

L'eau de chlore qui se trouve en contact avec la mousse de ruthénium devient naturellement d'autant plus acide que le métal agit plus longtemps sur elle; l'acide qui se

forme n'est autre que l'acide chlorhydrique contenant à peine quelques traces de ruthénium. On peut conclure de là que le ruthénium ne subit aucune modification pendant son action sur l'eau de chlore, et que la transformation du chlore et de l'eau en acide chlorhydrique et en oxygène, sous l'influence du contact du ruthénium, est une action purement catalytique.

Il ne faut pas oublier de remarquer que l'influence catalytique du métal se produit aussi bien dans l'obscurité complète que dans la lumière diffuse, comme j'ai pu m'en assurer en constatant que le ruthénium agissant sur de l'eau de chlore placée dans une cave complétement obscure en dégage une quantité d'oxygène sensiblement égale à celle qu'il dégagerait dans la lumière diffuse, les autres conditions restant les mêmes. Cette expérience prouve que le ruthénium peut transformer l'eau de chlore en oxygène et en acide chlorhydrique, sans l'influence de la lumière, avec la grande différence cependant, que l'action du métal est beaucoup plus grande que celle de la lumière; de sorte que sous ce rapport on pourrait dire que le ruthénium est de la lumière condensée.

Il résulte de ce qui précède qu'on pourrait préparer de plus grandes quantités d'oxygène en utilisant l'action du ruthénium sur l'eau de chlore; il suffirait pour cela de faire arriver un courant de chlore sur une quantité suffisante de ruthénium spongieux entouré d'eau; dans ces conditions, le chlore agirait sur l'eau et la transformerait en oxygène et en acide chlorhydrique. On ne peut cependant guère songer à cette manière de préparer en grand l'oxygène, à cause de la trop grande rareté du métal. Heureusement de petites quantités de ruthénium spongieux suffisent, ainsi que cela résulte de ce qui précède, pour démontrer d'une manière frappante dans les cours l'action du ruthénium sur l'eau de chlore, si remarquable au point de vue théorique.

Quant à l'action du rhodium sur l'eau de chlore, elle est

semblable à celle du ruthénium; ce métal en dégage aussi de l'oxygène en quantités beaucoup plus grandes que le platine, ainsi que cela ressort d'une comparaison faite entre les quantités d'oxygène dégagées par du rhodium et du platine placés dans des circonstances identiques. Comme le rhodium qui a servi à mes expériences était sous la forme d'une poudre métallique assez grossière, tandis que le platine était à l'état de noir, on peut admettre qu'il aurait été encore beaucoup plus actif s'il avait été aussi divisé que le platine.

L'iridium pulvérisé paraît aussi transformer l'eau de chlore en acide chlorhydrique et en oxygène; je suis du moins tenté de le croire à cause des petites bulles de gaz qui se dégagent de la surface de ce métal quand on le plonge dans de l'eau de chlore. Comme je n'avais à ma disposition que de très-petites quantités d'iridium, et que le dégagement de gaz produit par ce métal était excessivement faible, je n'ai pu recueillir assez de gaz pour en déterminer exactement la nature. Les quantités de gaz dégagé sous l'influence du contact du ruthénium, du rhodium et du platine étaient au contraire plus que suffisantes pour enflammer de petits morceaux de bois présentant des points en ignition, de manière à ne permettre aucun doute sur la nature du gaz.

Je tiens à profiter de cette occasion pour déclarer que je dois à la bonté de M. Deville le noir de platine qui a servi à mes expériences; le rhodium et l'iridium m'ont été fournis par mon ami Wœhler. Quant au ruthénium, je l'ai reçu de la main même de celui qui l'a découvert, et que la mort a enlevé trop tôt à la science.

L'identité de l'action de la lumière et des métaux dont je viens de parler, sur l'eau de chlore, m'a fait supposer que ces réactifs agiraient aussi d'une manière analogue sur l'eau de brome et sur l'eau d'iode. On sait que la lumière solaire la plus intense, tombant directement sur l'eau de brome ou

sur l'eau d'iode, ne décompose que très-lentement ces corps, ainsi que cela résulte de ce fait, que ces liquides contenus dans des vases fermés peuvent rester exposés pendant plusieurs semaines à la lumière solaire sans qu'on puisse constater un changement dans leur couleur; l'eau de chlore la plus concentrée se transforme, au contraire, dans les mêmes circonstances, si rapidement en acide chlorhydrique et en oxygène, qu'on peut voir ce dernier se dégager. Mes expériences ont prouvé que le ruthénium, le rhodium, le platine et l'iridium n'agissent que très-lentement sur l'eau de brome ou d'iode, ce qui prouve que sous ce rapport ces métaux se comportent comme la lumière.

On sait depuis longtemps que sous l'influence de la lumière solaire directe il se dégage des quantités notables d'oxygène des dissolutions aqueuses d'hypochlorites, ce qui tient naturellement à la transformation rapide qu'éprouvent ces sels, qui dans ces conditions se changent en chlorates, chlorures et oxygène. Cette influence chimique de la lumière me fit supposer que les métaux que j'étudie peuvent produire la même action, et mes expériences ont mis hors de doute l'exactitude de cette supposition. Du ruthénium spongieux introduit dans une dissolution un peu concentrée d'un hypochlorite alcalin, par exemple d'hypochlorite de chaux, produit, même dans une obscurité complète, un dégagement considérable d'un gaz qui n'est autre que de l'oxygène, ainsi que de nombreux essais me l'ont prouvé.

Le rhodium, le noir de platine et l'iridium agissent comme le ruthénium, mais avec une activité moindre, sur les dissolutions d'hypochlorites. Des expériences que j'ai faites sur ce sujet je crois pouvoir conclure que ces métaux suivent, dans la décomposition des hypochlorites, le même ordre que dans la transformation de l'eau de chlore en acide chlorhydrique et en oxygène. Dans tous les cas le ruthénium se distingue sous ce rapport par la plus grande acti-

vité; l'iridium, au contraire, produit cette transformation avec le plus de lenteur.

Quelque problématique que doive nous paraître la transformation que ces métaux font subir à l'eau de chlore et aux hypochlorites en dissolution, elle nous rappelle cependant involontairement la décomposition que ces mêmes métaux font subir à l'eau oxygénée, et l'on peut supposer qu'il existe un rapport quelconque entre ces diverses actions, quelle qu'en soit d'ailleurs la cause, c'est-à-dire que ces décompositions ou ces transformations doivent avoir une seule et même cause.

Une autre analogie d'action consiste en ce que ces métaux déterminent l'oxygène ordinaire à se combiner chimiquement avec l'hydrogène dans des conditions où ces éléments se montrent ordinairement complétement indifférents; on sait que sous l'influence du contact du platine (1), du ruthénium, etc., l'oxygène ordinaire produit une série d'autres oxydations qu'il ne peut pas produire seul. Il résulte de tous ces faits que les métaux en question ont une influence spéciale sur l'oxygène, et que sous cette influence se produisent certaines oxydations et certaines désoxydations. Quoique dans l'état actuel de la science ces actions, et surtout les décompositions que ces métaux exercent sur l'eau de chlore, sur les dissolutions des hypochlorites et sur le peroxyde d'hydrogène, soient encore inexplicables pour nous, j'essayerai cependant d'émettre une supposition sur la cause de ces phénomènes énigmatiques.

---

(1) A cette occasion, je ferai remarquer que j'ai entrepris, il y a quelques années, en présence de M. Claus, une série d'essais avec le ruthénium préparé par ce chimiste; il est résulté de ces expériences que le ruthénium possède au plus haut degré toutes les propriétés du platine vis-à-vis de l'oxygène : il catalyse avec une grande vivacité le peroxyde d'hydrogène, détermine l'oxygène ordinaire à former avec la teinture alcoolique de gaïac la combinaison bleue que produit l'ozone seul, etc.; on peut donc, sous ce rapport, considérer le ruthénium comme un des plus actifs des métaux analogues au platine.

Je m'abstiendrais certainement de le faire si je n'avais pas sous les yeux quelques faits qui, à mon avis, renferment la clef de cette énigme. Cependant, avant de citer ces faits, je crois convenable de faire les remarques suivantes.

L'oxygène libre ou combiné peut exister sous différents états allotropiques et peut passer d'un état à l'autre sous l'influence de causes très-diverses : c'est là un fait que les expériences que j'ai continuées pendant plusieurs années out mis complétement hors de doute. Il n'est plus permis d'élever un doute sur le rôle que les modifications allotropiques de l'oxygène jouent dans l'action de ce corps sur les autres substances.

L'oxygène ordinaire électrisé ou bien dilué et soumis à l'action du phosphore en présence de la vapeur d'eau, acquiert des propriétés nouvelles et surtout peut produire des oxydations qu'il ne pouvait produire dans son état ordinaire. Je n'ose pas encore émettre une supposition quelconque pour expliquer en quoi consiste ce changement d'état; mais toujours est-il que l'oxygène rendu actif par n'importe quel moyen peut être ramené à son état d'inactivité ordinaire dans des circonstances très-variées. Parmi les moyens d'enlever à l'oxygène actif son activité chimique ou de le désozoniser, il faut placer en première ligne la chaleur, ainsi que cela résulte de ce que l'oxygène ozonisé d'une manière quelconque perd, d'après mes expériences et d'après celles de MM. de la Rive et Marignac, à une température d'environ 150 degrés, son pouvoir oxydant en même temps que son odeur caractéristique. Outre la chaleur, il existe un assez grand nombre de réactifs pondérables de natures très-diverses, jouissant de la propriété de ramener, même à la température ordinaire et sans subir de changement appréciable, l'oxygène ozonisé à son état d'inactivité ordinaire et de gaz sans odeur; à cette classe de corps appartiennent le ruthénium, le rhodium, le platine et l'iridium.

Si dans un flacon d'un litre, contenant de l'oxygène ozonisé en quantité suffisante pour bleuir instantanément une bande de papier amidonné et imprégné d'iodure de potassium, on introduit 1 gramme de noir de platine, il suffit d'agiter pendant quelques secondes la poudre métallique avec le gaz contenu dans le flacon pour priver l'oxygène de sa propriété de bleuir le papier réactif, qui reste complétement blanc quelque longtemps qu'on le laisse exposé à l'action du gaz; inutile de faire remarquer que dans ces circonstances l'odeur si caractéristique de l'ozone disparaît entièrement. Pour détruire l'ozone par le platine, il n'est même pas nécessaire d'agiter; car si on laisse pendant quelques minutes en contact la poudre métallique et l'air chargé d'ozone contenu dans la bouteille, celui-ci perd de même la propriété de bleuir le papier réactif. On peut aussi faire cet essai en faisant passer un courant d'air ozonisé sur du noir de platine contenu dans un petit tube; dans ces circonstances l'ozone se détruit absolument comme si on l'avait fait passer dans un tube de verre convenablement chauffé. En effet, si l'air ozonisé ne passe pas trop rapidement sur le noir de platine, il sort du tube sans la moindre odeur et ne produit plus ni la coloration bleue du papier réactif, ni aucune autre des actions oxydantes de l'ozone.

Il résulte de mes expériences antérieures que le platine n'est pas du tout oxydé par l'ozone, quelles que soient d'ailleurs les circonstances dans lesquelles on fait agir l'un sur l'autre ces deux corps et la durée de leur action; on ne peut donc expliquer la disparition de l'ozone en admettant qu'il se soit combiné avec le métal, et il ne reste plus, à mon avis, qu'à supposer que sous l'action de contact du platine, l'oxygène ozonisé est ramené à son état d'inactivité chimique, absolument comme lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur.

Le ruthénium, le rhodium et l'iridium exercent, de même que le platine, une action décomposante sur l'ozone,

et comme il y a tout lieu de croire que ces trois métaux ne s'oxydent pas plus que le platine dans ces circonstances, on peut bien leur attribuer aussi le pouvoir de transformer l'oxygène ozonisé en oxygène ordinaire, quelle que soit d'ailleurs la nature de ce changement d'état. Cette action de désozonisation produite par le platine, etc., doit, dans tous les cas, paraître étonnante quand on considère que sous l'action de contact de ces mêmes métaux l'oxygène ordinaire acquiert la propriété de produire une série d'oxydations semblables à celles que l'ozone produit à lui seul. Mais d'autres agents produisent aussi sur l'oxygène des actions en apparence opposées; telles sont, par exemple, la lumière, la chaleur et l'électricité, qui peuvent déterminer l'oxygène à entrer en combinaison avec certaines substances et peuvent aussi le séparer d'autres substances avec lesquelles il est combiné chimiquement. Nous n'avons donc pas lieu de nous étonner de voir que les métaux que nous étudions présentent cette activité en double sens et produisent sur l'oxygène des actions en apparence contradictoires.

De ce que les hypochlorites sont, comme l'ozone, des agents très-énergiques d'oxydation, nous pouvons, à mon avis, conclure que l'oxygène se trouve dans ces sels à l'état d'ozone; cette conclusion résulte aussi de ce fait, que les hypochlorites, en présence de l'eau oxygénée, se transforment, ainsi que le prouvent mes expériences, en chlorures, en eau et en oxygène ordinaire, de même que l'ozone et HO^2 se transforment en eau et en oxygène ordinaire.

Comme, d'après ce qui précède, le platine, le ruthénium, etc., transforment l'ozone libre en oxygène ordinaire, il se peut que ces métaux possèdent la propriété de faire subir la même transformation à l'ozone combiné; on voit facilement que l'ozone ainsi modifié ne pourrait plus rester combiné, mais se dégagerait sous forme d'oxygène ordinaire gazeux.

On ne peut non plus mettre en doute que la moitié de l'oxygène contenu dans le peroxyde d'hydrogène ne se trouve sous un état *non ordinaire*, c'est-à-dire à l'état d'oxygène actif, ainsi que le prouve de la manière la plus évidente l'action de ce peroxyde sur une foule de matières oxydables. Lorsqu'on transforme par un moyen ou par un autre cet oxygène actif en oxygène inactif, les rapports de ce corps avec l'eau sont modifiés, et l'oxygène ne peut plus former avec l'eau la combinaison que nous appelons peroxyde d'hydrogène : il se sépare de la combinaison et se dégage à l'état gazeux.

Mais les métaux en question, de même que la chaleur, produisent ce changement d'état de l'oxygène actif combiné avec l'eau; aussi peuvent-ils, sans subir de modification appréciable, décomposer le peroxyde d'hydrogène. Quant à la transformation de l'eau de chlore en acide chlorhydrique et en oxygène ordinaire, produite par le platine, le ruthénium, etc., il faut, pour l'expliquer dans l'hypothèse de Davy, admettre que ces métaux déterminent le chlore, qui dans cette hypothèse est regardé comme un corps simple, à se combiner avec l'hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, l'oxygène dégagé résulterait de la décomposition de l'eau.

Si l'on regarde, au contraire, avec Berthollet, le chlore comme une combinaison intime de l'acide muriatique avec l'oxygène, et si l'on admet de plus que cet oxygène se trouve à l'état d'ozone, la transformation que subit l'eau de chlore sous l'influence du ruthénium, du platine, etc., s'explique de la même manière que celle des hypochlorites et de l'eau oxygénée. Sous l'influence du contact du ruthénium, etc., l'oxygène ozonisé de l'acide muriatique oxygéné se transformerait en oxygène ordinaire, et ce changement d'état serait encore favorisé par la grande tendance de l'eau à former un hydrate avec l'acide muriatique (l'acide chlorhydrique de Davy).

Inutile de me demander laquelle de ces deux explications me paraît la plus vraisemblable, car je me suis déjà suffisamment prononcé là-dessus dans d'autres communications; je remarquerai simplement, en finissant, que d'après les résultats de mes expériences les plus récentes l'oxygène ozonisé, soit combiné, soit libre, ne peut exercer d'action oxydante sur aucune substance, pas plus que le chlore lui-même, ainsi que cela résulte déjà de ce simple fait, que de l'ozone ou du chlore entièrement secs ne peuvent nullement décolorer les matières colorantes des fleurs. On trouve des indications plus précises sur ce fait dans mon Mémoire : *De l'influence de l'eau sur l'activité chimique de l'ozone.*

RECHERCHES SUR LA DENSITÉ DE L'OZONE;

PAR M. J.-L. SORET.

On peut résumer de la manière suivante ce que l'on sait actuellement sur les relations volumétriques de l'ozone (1) :

1° L'oxygène ordinaire diminue de volume lorsqu'on l'ozonise, c'est-à-dire lorsqu'on en convertit une partie en ozone, par exemple en l'électrisant.

2° Lorsqu'on traite de l'oxygène chargé d'ozone par l'iodure de potassium et d'autres corps oxydables, l'ozone disparaît sans que l'on observe de changement dans le volume du gaz.

3° Sous l'action de la chaleur, l'oxygène chargé d'ozone subit une expansion égale au volume qu'occuperait la quantité d'oxygène que le gaz aurait été susceptible d'abandonner à l'iodure de potassium.

Les faits conduisent à supposer que l'ozone est un état

(1) *Voyez* ma Note sur les relations volumétriques de l'ozone, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 604 (1863).

allotropique de l'oxygène consistant en un groupement moléculaire de plusieurs atomes de ce corps. L'une des hypothèses les plus simples à cet égard est celle que j'ai indiquée précédemment (1) et dans laquelle on considère la molécule d'oxygène ordinaire comme formée de 2 atomes OO, et la molécule d'ozone comme formée de 3 atomes OO,O. Alors l'ozone contiendrait son volume d'oxygène ordinaire; traité par l'iodure de potassium, il perdrait 1 atome O, sans changement de volume; décomposé par la chaleur, il subirait une expansion de la moitié de son volume. Sa densité théorique devrait être dans ce cas $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'oxygène, soit 1,658.

Mais les faits connus jusqu'ici sont également compatibles avec d'autres hypothèses admettant des groupements moléculaires différents de celui qui vient d'être indiqué. Pour décider la question, il est donc important de déterminer la densité de l'ozone par l'expérience.

On peut y parvenir par des pesées directes, puisque, loin de pouvoir préparer l'ozone à l'état de pureté, on n'obtient que des mélanges où ce gaz est en petite proportion. D'un autre côté, les corps oxydables, tels que l'iodure de potassium, l'acide arsénieux, etc., ne peuvent donner aucune indication sur la valeur de la densité de l'ozone, puisqu'ils le détruisent sans changement de volume.

Mais si l'on trouvait un corps qui absorbât réellement l'ozone sans le décomposer et sans absorber en même temps l'oxygène, on pourrait comparer la diminution de volume que subirait une portion du gaz traitée par ce corps, avec la quantité d'oxygène qu'une autre portion du gaz abandonnerait à l'iodure de potassium, ou avec l'augmentation de volume produite par la chaleur.

M. Osann a signalé un corps jouissant de la propriété de faire disparaître l'ozone avec diminution de volume :

---

(1) *Voyez* ma Note sur les relations volumétriques de l'ozone, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 608 (1863).

c'est une dissolution de litharge dans la potasse caustique. J'ai fait quelques déterminations avec ce réactif; j'ai observé, en effet, une petite diminution de volume, mais les résultats de ces expériences ne sont pas concordants. Je pense que ce corps, mal défini, exerce sur l'ozone une action complexe, qu'il absorbe réellement une partie de l'ozone sans le décomposer, mais qu'en même temps la potasse, qui sert de dissolvant, détruit une certaine proportion d'ozone. Or la potasse agit sur l'ozone à peu près comme la chaleur, c'est-à-dire en produisant une augmentation de volume (1).

J'ai trouvé deux autres corps qui se prêtent beaucoup mieux à ces déterminations : ce sont l'essence de térébenthine et l'essence de cannelle.

Lorsqu'on traite l'oxygène ozoné par l'essence de térébenthine, l'ozone disparaît; il a formé d'abondantes fumées tellement épaisses, que, dans un ballon de $\frac{1}{4}$ de litre, elles interceptent la lumière solaire directe. Si on laisse le ballon immobile, ce nuage ne tarde pas à s'abaisser successivement; la partie supérieure du ballon s'éclaircit d'abord, et, à la limite de la couche de fumée, on observe par transparence de belles couleurs irisées. L'essence de cannelle produit aussi des fumées, mais elles sont très-peu abondantes.

Si l'on mesure le volume du gaz avant et après l'action de l'une ou l'autre de ces essences, on trouve qu'il a diminué notablement de volume. Il est donc naturel de supposer que l'ozone a été entièrement absorbé.

Dans une première série d'expériences, j'ai comparé cette diminution de volume, que je mesurais dans un ballon de 250 centimètres cubes rempli d'oxygène ozoné préparé par l'électrolyse, avec la quantité d'oxygène aban-

---

(1) *Voyez* ma Note sur les relations volumétriques de l'ozone, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 608 (1863).

donnée à l'iodure de potassium par un autre ballon de 250 centimètres cubes rempli du même gaz (1). Cette méthode présente quelques inconvénients. L'analyse par l'iodure de potassium donne le poids de l'oxygène absorbé ; il faut donc calculer le volume qu'occuperait ce poids dans les conditions de température et de pression où se trouve le gaz mesuré dans l'autre ballon. Or, ce calcul présente quelque incertitude, parce que le gaz contient un mélange de vapeur d'eau et d'essence de térébenthine. En outre, l'appareil ne permettait pas de faire la mesure de la diminution de volume sans changement de pression ; de là une nouvelle correction un peu incertaine. Quoi qu'il en soit, on a trouvé par cette méthode que la diminution de volume due à l'absorption par l'essence est à peu près le double du volume qu'occuperait l'oxygène absorbé par l'iodure de potassium, ce qui s'accorde avec l'hypothèse d'une densité de l'ozone égale à $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'oxygène. Le tableau suivant donne les résultats des expériences : la première colonne indique l'essence qui a été employée comme absorbant ; la deuxième, la diminution de volume produite par l'action de cette essence ; la troisième, la moitié de cette diminution (ou le volume d'oxygène absorbable par l'iodure de potassium calculé dans l'hypothèse qu'il s'agit de contrôler) ; la quatrième, le volume d'oxygène absorbable donné par l'analyse ; la cinquième, la différence.

Corps absorbant.	Diminution de volume.	VOLUME DE L'OXYGÈNE ABSORBÉ PAR L'IODURE Calculé.	Trouvé.	Différence.
	cc	cc	cc	cc
Essence de térébenthine.	9,4	4,7	3,87	—0,83
Essence de térébenthine.	8,0	4,0	3,42	—0,58
Essence de térébenthine.	7,6	3,8	2,89	—0,91
Essence de térébenthine.	6,8	3,4	3,06	—0,34
Essence de cannelle....	7,4	3,7	3,10	—0,60

(1) Les procédés de mesure du gaz et de son analyse sont les mêmes que ceux que j'avais précédemment employés, *loc. cit*, p. 605.

L'écart entre les résultats calculés et observés est assez considérable; je crois toutefois qu'on doit l'attribuer aux nombreuses défectuosités que présente cette méthode d'expérience.

On évite une grande partie des causes d'erreur de ce procédé en opérant de la manière suivante. On remplit deux ballons gradués, à long col, et de 230 centimètres cubes de capacité environ, avec de l'oxygène ozoné provenant d'une même préparation, et l'on mesure le volume du gaz sur l'eau dans les deux ballons. Puis on fait agir l'essence sur l'un de ces ballons, tandis que l'on détruit par la chaleur l'ozone contenu dans le second ballon (1); on mesure de nouveau le volume du gaz à la même température et à la même pression que précédemment. L'augmentation de volume du gaz contenu dans le second ballon n'a pas de correction à subir; mais la diminution de volume du premier doit être corrigée pour l'action de l'essence (tension de vapeur, capillarité, etc.). Pour déterminer cette correction, on traite à l'essence le second ballon dont l'ozone vient d'être détruit par la chaleur, et l'on observe la petite variation de volume qu'il éprouve par cette opération.

Les résultats que j'ai obtenus par cette méthode sont consignés dans le tableau ci-dessous, qui est disposé comme le précédent.

Corps absorbant.	Diminution de volume par l'essence.	DILATATION PAR LA CHALEUR Calculée.	Observée.	Différence.
	cc	cc	cc	cc
Essence de térébenthine.	6,8	3,40	3,77	+0,37
Essence de térébenthine.	5,7	2,85	3,20	+0,35
Essence de cannelle....	5,8	2,90	3,14	+0,24
Essence de térébenthine.	5,6	2,80	3,32	+0,32
Essence de térébenthine.	6,7	3,35	3,30	—0,05
Essence de cannelle....	6,9	3,45	3,45	0,00
Essence de cannelle....	5,7	2,85	2,72	—0,13

(1) Pour le procédé, *voyez* ma Note précédente, *loc. cit.*, p. 607.

Ces résultats, particulièrement ceux des trois dernières expériences qui m'inspirent le plus de confiance, s'accordent, comme on le voit, très-bien avec l'hypothèse que nous avons admise. *La densité de l'ozone serait donc une fois et demie celle de l'oxygène.*

Je me propose de contrôler ces résultats par des expériences sur la diffusion de l'ozone à l'aide d'un appareil que je fais construire actuellement.

ÉTUDE THÉORIQUE SUR LA FABRICATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LEBLANC;

PAR M. J. KOLB,
Docteur ès sciences, Ingénieur civil,
Directeur de la Manufacture de produits chimiques
de MM. Kuhlmann et Cie, à Amiens.

INTRODUCTION.

Lorsqu'une préparation chimique nouvelle devient de nos jours une nécessité industrielle, c'est généralement du laboratoire d'un savant que sort le procédé de fabrication, tout fait, tout expliqué dans sa marche et ses anomalies, complet enfin sous tous les rapports.

Mais quand nous jetons nos regards en arrière, et cherchons à feuilleter le passé de nos grands arts chimiques, nous trouvons dans les errements des opérations alchimiques, dans les tâtonnements sans logique des praticiens d'autrefois, l'idée première de quelques-unes de nos plus importantes fabrications.

Il y a cent ans, l'industrie avait devancé la science; mais aujourd'hui la Chimie est sortie de sa longue enfance, et, si elle fut impuissante à créer autrefois les procédés qu'on lui demandait, son rôle actuel est tout tracé, lorsqu'il s'agit

de ces heureux enfantements du hasard que la routine nous a conservés avec leurs méthodes empiriques et leurs explications erronées.

Au premier rang de ces découvertes où la Chimie resta presque étrangère, se trouvent précisément celles des deux produits fondamentaux de toute la technologie chimique actuelle, c'est-à-dire de l'acide sulfurique et de la soude artificielle.

Ce que disait Desormes, en 1806, de l'acide sulfurique, pourrait s'appliquer presque textuellement à son puissant antagoniste, la soude.

« Si l'on réfléchit, dit-il, à la série d'idées qu'il aurait fallu embrasser pour arriver au procédé actuellement en usage, et au peu de rapport de cette opération avec toutes celles connues, on trouvera bien heureux que le hasard ait en quelque sorte fait seul les frais de la découverte et qu'on se soit ainsi trouvé, sans le savoir, en possession du seul procédé peut-être capable de fournir l'acide sulfurique par la combustion du soufre dans l'air. »

L'acide sulfurique a été pour moi l'objet d'une autre étude (1) : le but de ce travail est d'examiner le mode actuel de fabriquer la soude, c'est-à-dire le procédé Leblanc, dans ses nombreux détails et ses multiples réactions.

Je diviserai ce Mémoire en trois Parties :

La première traitera de la fabrication de la soude brute.

La seconde s'occupera de l'action de l'air, de l'eau, du temps et de la chaleur sur cette soude brute.

La troisième étudiera l'extraction des sels qui se trouvent dans les lessives de soude, et l'action sur le carbonate de soude des différents corps qui l'accompagnent dans sa préparation industrielle.

---

(1) *Étude théorique et technologique sur la fabrication de l'acide sulfurique.* (Thèse de Chimie présentée à la Faculté des Sciences de Lille, 1865.)

PREMIÈRE PARTIE.

FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE.

L'idée d'extraire la soude du sel marin appartient sans nul doute à celui qui découvrit la composition de ce sel. Il restait à savoir comment on s'y prendrait pour opérer l'extraction de l'alcali, et la Chimie, dans les hésitations de ses premiers pas, ne pouvait donner à cet égard que de vagues indications.

De Lamétherie professait en 1789, au Collége de France, la possibilité de préparer la soude en traitant son sulfate par le charbon.

Il croyait obtenir de la soude et de l'acide sulfureux, tandis qu'il n'obtenait en réalité que du sulfure de sodium et de l'acide carbonique.

Leblanc, qui suivait les cours de cet illustre professeur, tenta ce procédé, et n'obtint naturellement que de mauvais résultats. Une heureuse inspiration lui fit jeter de la craie dans ce mélange; la découverte de la fabrication de la soude était accomplie.

Je ne veux pas m'appesantir sur la biographie de l'illustre et malheureux inventeur, ni entrer dans les détails historiques, causes et conséquences de sa belle création; je ne m'arrête que sur ce fait : de la craie, du sulfate de soude et du charbon soumis ensemble à une haute température donnaient de la soude carbonatée. Quelle réaction inconnue se passait-il ? Leblanc ne tenta pas de l'expliquer; il se contenta de compléter son œuvre tout expérimentale, en cherchant par des séries d'essais quelles étaient les proportions qui amenaient au plus favorable résultat.

On a souvent répété qu'il est fort étonnant et même admirable que les chiffres qu'il assigna à ses mélanges se soient maintenus sensiblement intacts jusqu'à nos jours : loin d'en être surpris, j'y vois la conséquence toute naturelle de l'exactitude de ses observations. Ce qui me frappe

bien davantage, c'est qu'on se soit contenté si longtemps de chiffres empiriques, et qu'on se trouve encore de nos jours à chercher le dernier mot de l'énigme qui se passe dans un four à soude.

Leblanc avait indiqué les proportions suivantes :

Sulfate de soude..........	100 parties.	
Carbonate de chaux.......	100	»
Charbon................	50	»

M. Dumas fut le premier qui traduisit ces chiffres par une formule. L'éminent chimiste admettait entre le calcaire et le sulfate alcalin une double décomposition à haute température :

$$CaO, CO^2 + NaO, SO^3 = NaO, CO^2 + CaO, SO^3;$$

mais comme la présence de l'eau aurait détruit l'équilibre nouveau créé par la chaleur, pour reconstituer de la craie et du sulfate de soude, le charbon avait pour mission de transformer le sulfate de chaux en sulfure de calcium :

$$CaO, SO^3 + 4C = CaS + 4CO.$$

C'était tomber de Charybde en Scylla, car les lois de Berthollet voulaient que le carbonate de soude et le sulfure de calcium fussent incompatibles dans une même liqueur; et le résultat final eût été de la craie et du sulfure de sodium :

$$NaO, CO^2 + CaS + Aq = NaS + CaO, CO^2 + Aq.$$

Il fallait donc totalement insolubiliser le sulfure de calcium, c'est-à-dire s'opposer à la double décomposition.

Les chiffres de Leblanc venaient fort à propos présenter un excès de craie, et M. Dumas s'en servit pour supposer l'existence d'un composé insoluble de sulfure de calcium et de chaux

$$CaO, 2CaS.$$

Ce composé expliquait l'excès de craie nécessaire à une bonne fabrication.

M. Dumas admettait donc la réaction complexe suivante :

$$2NaO, SO^3 + 3CaO, CO^2 + 12C$$
$$= 2NaO, CO^2 + CaO, 2CaS + 10CO + 3C;$$

soit en équivalents :

142 sulfate de soude; 150 carbonate de chaux; 72 carbone.

Ces trois nombres, mis sous la forme des proportions de Leblanc, donnent :

100 sulfate de soude; 103 carbonate de chaux; 50,8 carbone,

c'est-à-dire sensiblement les chiffres consacrés par la pratique.

Cette théorie, fort séduisante du reste, se basait sur l'existence d'un oxysulfure inconnu et qu'on n'a jamais réussi à isoler.

Il n'est donc pas étonnant que, se lançant aussi dans cette voie hypothétique, M. Unger ait préféré assigner, par analogie, à l'oxysulfure de calcium la composition d'un oxysulfure de baryum déjà connu

$$BaO, 3BaS.$$

La supposition de M. Unger pouvait avantageusement lutter avec celle de M. Dumas; car en chiffrant l'équation du chimiste allemand,

$$3NaO, SO^3 + 4CaO, CO^2 + 18C$$
$$= 3NaO, CO^2 + CaO, 3CaS + 14CO + 5C,$$

on arrive aux nombres suivants :

100 sulfate de soude; 94 craie; 50 carbone.

M. Kynaston, de son côté, pense qu'il se forme une combinaison insoluble de sulfure de calcium et de carbonate de chaux,

$$CaO, CO^2, 2CaS.$$

Cette formule paraît tout aussi hypothétique que les deux précédentes, et le remarquable travail de M. Scheurer-

Kestner (1), dont j'extrais les opinions de MM. Unger et Kynaston, s'étend beaucoup plus que je ne veux le faire sur ces bases quelque peu imaginaires.

Chose surprenante, pendant plus d'un demi-siècle, l'incompatibilité du carbonate de soude et du sulfure de calcium, en présence de l'eau, resta un article de foi, sans qu'il vînt à personne l'idée de vérifier ce fait par une simple expérience, qui eût fait crouler tout l'édifice assez mal étayé des oxysulfures.

M. Dubrunfaut et M. Scheurer-Kestner se disputèrent fort courtoisement, il y a deux ans, la priorité de la découverte du phénomène rejeté jusqu'alors comme impossible devant les lois de Berthollet.

M. Dubrunfaut calcina au rouge 1 équivalent de sulfure de sodium et 1 équivalent de carbonate de chaux. Il obtint sensiblement 1 équivalent de carbonate de soude et 1 équivalent de sulfure de calcium insoluble dans les eaux sodiques. Toute la chaux du résidu fournissait son équivalent, soit en acide carbonique, soit en acide sulfhydrique, ce qui excluait la présence d'un oxysulfure.

L'excès de craie, dit M. Dubrunfaut, assure le résultat; il est nécessaire, attendu que la craie n'est pas chimiquement divisible dans le mélange. A la craie mise en excès, correspondent, soit de la soude caustique qui est dans la lessive, soit de la craie n'ayant pas réagi.

L'équation de la réaction opérée serait donc

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 4C = NaO, CO^2 + CaS + 4CO.$$

M. Scheurer-Kestner arrive aux mêmes conclusions en soumettant à l'action de l'eau et identiquement dans les mêmes conditions, d'une part de la soude brute, et d'autre part un mélange de carbonate de soude, de chaux et de

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*, 1862.

sulfure de calcium (1), mélange fait dans des proportions pareilles à celles de ces corps dans la soude brute.

Il obtint dans les deux cas exactement les mêmes résultats. De mon côté, j'ai répété cette expérience, et j'ai constaté une conformité semblable dans les chiffres obtenus.

Ce fait ne me semble cependant pas concluant, et porte en lui son objection. En effet, rien n'a démontré jusqu'ici que l'oxysulfure de calcium se forme par voie sèche dans le four à soude : il est tout aussi facile d'admettre que la combinaison se fait au contact de l'eau, dans le lessivage des soudes, comme cela a lieu, par exemple, pour un oxysulfure de baryum $(BaS)^3, BaO$ déterminé par M. Rose.

Cette seule hypothèse, qui n'a rien d'irrationnel, expliquerait parfaitement l'identité des résultats trouvés dans les deux cas; et cette dernière cesse alors d'être une preuve de la négation de l'oxysulfure.

Dans l'étude que j'ai entreprise sur la fabrication de la soude brute, la possibilité d'opérer en grand, dans un four à soude bien conditionné, m'a été d'un grand secours; car nous verrons plus loin que des opérations faites au laboratoire, sur une petite échelle, ne peuvent donner que des résultats douteux, sinon erronés.

En traitant de grandes masses industrielles, et en tenant compte par l'analyse de toutes leurs impuretés, j'ai pu constater d'une autre manière, et tout à la fois, l'absence d'oxysulfure de calcium et l'insolubilité du sulfure de calcium dans la dissolution de carbonate de soude.

A cet effet, j'ai soumis dans un four à soude à une même température, et dans les mêmes conditions de brassage, des mélanges de craie, de sulfate de soude et de charbon, tous corps dont l'analyse chimique avait été soigneusement faite.

La première série de ces mélanges avait sa composition

(1) *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 1864.

basée sur la formule de M. Dumas :

$$(A)\quad \left\{ \begin{array}{l} 2NaO, SO^3 + 3CaO, CO^2 + 12C \\ = 2NaO, CO^2 + CaO, 2CaS + 10CO + 3C. \end{array} \right.$$

La seconde série correspondait à la formule de M. Dubrunfaut :

$$(B)\quad NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 4C = NaO, CO^2 + CaS + 4CO.$$

De l'analyse comparative des résultats obtenus dans les deux cas, devait jaillir la vérité.

En effet, si la formation de l'oxysulfure est indispensable, le premier essai (A) doit donner une soude parfaitement carbonatée, exempte de sulfures, tandis que le second (B) donnera uniquement une lessive de sulfure de sodium.

Si au contraire le sulfure de calcium est réellement insoluble dans la lessive alcaline, nous devons trouver deux résultats sensiblement identiques, ne différant que par la manière dont se traduira l'excès de craie et de charbon du mélange (A), c'est-à-dire la causticité des lessives.

Les deux lessives ayant été faites dans des conditions parfaitement identiques, ce qui est fort important, l'analyse a donné les résultats suivants :

Mélange A.

Sulfate industriel.....	106	=	100 SO^3, NaO
Craie......	116	=	103 CaO, CO^2
Houille.............	73	=	50 C

soit

$$2NaO, SO^3 + 3CaO, CO^2 + 18C.$$

Résultats du mélange A.

167,5 soude brute titrant 38,5 degrés alcalimétriques.
70,7 sel de soude titrant 90 degrés alcalimétriques.

$$\text{Soit} \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} 52,60\ NaO, CO^2 \\ 8,45\ NaO \end{array} \right\} = 66,9\ NaO, CO^2, \\ 0,15\ NaS, \\ 0,93\ NaO, SO^3. \end{array} \right.$$

Mélange B.

Sulfate industriel....	106	= 100	NaO, SO^3
Craie...............	84	= 70,4	CaO, CO^2
Houille............	38,4	= 38,8	C

soit

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 4C.$$

Résultats du mélange B.

134 soude brute titrant 47 degrés.
77,5 sel de soude titrant 81 degrés.

$$\text{Soit}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} 59{,}51\ NaO, CO^2 \\ 3{,}39\ NaO \end{array}\right\} = 65{,}3\ NaO, CO^2, \\ 2{,}16\ NaS, \\ 6{,}71\ NaO, SO^3. \end{array}\right.$$

Nota. Dans ces analyses, comme dans toutes les suivantes, l'analyse complète des lessives n'a pas été faite. Ce qu'il importe de savoir dans la première Partie de ce Mémoire, c'est combien 100 parties de sulfate donnent de carbonate de soude, de soude caustique, de sulfure de sodium, et de sulfate de soude non décomposé.

Il sera parlé des sulfites et des hyposulfites dans la seconde Partie de ce Mémoire.

On sait que 100 parties NaO, SO^3 donnent théoriquement 74,6 NaO, CO^2.

Devant de pareils résultats dont la similitude confirme pleinement la seconde hypothèse, la théorie des oxysulfures paraît difficile à soutenir, car dans l'opération (B) il n'a pu se former que du carbonate de soude et du sulfure de calcium que le traitement par l'eau a parfaitement laissés intacts.

Les essais suivants démontrent du reste plus directement encore l'insolubilité du sulfure de calcium dans les lessives de carbonate de soude. J'ai préparé du sulfure de calcium bien pur et je l'ai soumis en grand excès à l'action de dissolutions de soude caustique, de carbonate de soude faibles ou concentrées, d'abord pendant quarante-huit heures à froid, puis pendant deux heures à l'ébullition.

Voici quelques résultats obtenus, extraits d'un tableau

qui figurera plus complet dans la seconde Partie de ce Mémoire.

MÉLANGE D'UN EXCÈS de CaS avec 1 litre de	QUANTITÉS POUR 100 de NaO, CO^2, transformées en NaS	
	Après 48 heures à froid.	Après 2 heures d'ébullition.
Eau saturée de NaO, CO^2 et contenant 285 grammes par litre...	1,8	4,2
Eau contenant 130 gr. NaO, CO^2 par litre.....................	2,4	3,2
Eau pure, 1 litre................	0,23 CaS	0,27 CaS
Eau contenant 42 grammes NaO par litre.	Traces de sulfures.	Traces de sulfures.
Eau contenant 167 grammes NaO par litre....................	Traces de sulfures.	Traces de sulfures.

Voici donc un fait établi pour la théorie de la fabrication de la soude, et nous pouvons poser ce premier jalon : *L'action du charbon sur nombres égaux d'équivalents de sulfate de soude et de carbonate de chaux donne du carbonate de soude et du sulfure de calcium facilement séparables par lixiviation à la température ordinaire.*

Voyons maintenant comment agira le charbon pour opérer la transformation.

D'après la théorie généralement admise, les deux sels commencent par échanger leurs acides sous l'influence de la chaleur :

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 = NaO, CO^2 + CaO, SO^3.$$

Le charbon réagit ensuite sur le sulfate de chaux, pour le réduire à l'état de sulfure.

Un chimiste anglais, M. Brown, admet une autre réaction : il pense que le charbon commence par agir sur le

sulfate de soude pour le transformer en sulfure de sodium, et que la double décomposition a lieu ensuite entre ce dernier et la craie.

L'expérience suivante m'a démontré l'impossibilité de la première hypothèse, et m'a amené à conclure que celle de M. Brown était seule admissible. J'ai chauffé au rouge vif un mélange d'équivalents égaux de sulfate de soude et de carbonate de chaux secs et purs. Comme résultat final, j'ai obtenu du sulfate de soude et de la chaux, ce qui prouve qu'il n'y a eu aucune double décomposition. En effet, si l'échange d'acides avait eu lieu, le carbonate de soude formé étant indécomposable à la température produite, j'aurais retrouvé dans le produit final tout l'acide carbonique cédé par la craie, tandis que je n'ai pu constater que des traces de ce gaz.

D'un autre côté, M. Scheurer, dans une série d'élégantes expériences, avait obtenu, par des mélanges de sulfure de sodium et de craie soumis au rouge, des soudes parfaitement conditionnées.

Les résultats obtenus tendent donc à prouver que la réaction se passe comme l'avait indiqué M. Brown, et nous pouvons établir ce second fait :

Le mélange de sulfate de soude, de charbon et de craie donne lieu à une première réaction.

Le charbon transforme le sulfate de soude en sulfure de sodium.

Cette transformation peut se faire de deux manières : ou bien 4 équivalents de charbon réagiront sur 1 équivalent de sulfate et donneront naissance à de l'oxyde de carbone,

$$SO^3, NaO + 4C = NaS + 4CO;$$

ou bien 2 équivalents de charbon suffiront, et le gaz dégagé sera de l'acide carbonique,

$$SO^3, NaO + 2C = NaS + 2CO^2.$$

On comprend donc que la proportion de charbon à introduire dans le mélange devra varier du simple au double, suivant que l'une ou l'autre de ces deux réactions se présentera.

M. Unger (1), le premier, a constaté que la réduction du sulfate de soude par le charbon donne toujours naissance à de l'acide carbonique. J'ai pu facilement vérifier ce fait, en soumettant le mélange au rouge dans une cornue : le gaz dégagé est complétement absorbable par la potasse.

La réduction du sulfate de soude se fait donc par la réaction suivante :

$$SO^3, NaO + 2C = NaS + 2CO^2.$$

En résumé, me voici amené à déduire de cet ensemble de faits que la production du carbonate de soude s'opère suivant la réaction suivante :

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 2C = NaO, CO^2 + CaS + 2CO^2,$$

ce qui se traduit ainsi :

100	NaO, SO^3	
70,4	CaO, CO^2	doivent donner 74,6 NaO, CO^2.
17	C	

Ceci établi, mon premier soin fut d'expérimenter au four à soude ces proportions théoriques si différentes de celles de Leblanc.

Le résultat fut décourageant au premier abord, mais devint ensuite la source de recherches nouvelles, qui ne tardèrent pas à m'en faire découvrir la raison. En effet, ces proportions me donnèrent les chiffres suivants :

Mélange C.

Sulfate industriel.....	106	=	100	NaO, SO^3
Craie..............	84	=	70,4	CaO, CO^2
Charbon.............	20	=	17	C

soit

$$NaO SO^3 + CaO, CO^2 + 2C.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIII.

Résultats du mélange C.

150 soude brute titrant 26 degrés.
96 sel de soude titrant 41 degrés.

$$\text{Soit}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}38{,}20\ NaO,\ CO^2 \\ 3{,}10\ NaO\end{array}\right\} = 43{,}8\ NaO,\ CO^2, \\ 0{,}55\ NaS, \\ 48{,}51\ NaO,\ SO^3. \end{array}\right.$$

On voit que la moitié seulement du sulfate de soude a été réduite, ce qui indiquait clairement que la dose double de charbon était nécessaire.

En effet, en doublant sensiblement celle-ci, j'arrivai au résultat suivant fort satisfaisant :

Mélange D.

Sulfate industriel	100	= 100	NaO, SO^3
Craie	84	= 70,4	CaO, CO^2
Charbon	38,4	= 33,8	C

soit

$$NaO\ SO^3 + CaO,\ CO^2 + 4C.$$

Résultats du mélange D.

134 soude brute titrant 47 degrés.
77,5 sel de soude titrant 81 degrés.

$$\text{Soit}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}59{,}51\ NaO,\ CO^2 \\ 3{,}39\ NaO\end{array}\right\} = 65{,}3\ NaO,\ CO^2, \\ 2{,}16\ NaS, \\ 6{,}71\ NaO,\ SO^3. \end{array}\right.$$

La proportion un peu forte de sulfure de sodium de ce résultat m'engagea à recommencer l'opération en forçant un peu la dose de craie. Cette dernière n'agit que par contact, et son excès, lorsqu'il est modéré, ne peut être qu'utile.

J'obtins effectivement une grande amélioration, consignée dans le tableau ci-après.

Mélange E.

Sulfate industriel.....	106	=	100	NaO, SO^3
Craie...............	101	=	94	CaO, CO^2
Houille.............	38,4	=	33,8	C

it

$$NaO\,SO^3 + \frac{4}{3} CaO, CO^2 + 4C.$$

Résultats du mélange E.

150 soude brute titrant 44 degrés.
75,1 sel de soude titrant 88 degrés.

Soit { 63,5 NaO, CO^2 + 3,8 NaO } = 70,1 NaO, CO^2,
1,2 NaS,
6,4 NaO, SO^3.

La nécessité de doubler la quantité théorique de charbon se serait expliquée par la formation de l'oxyde de carbone dans la réduction du sulfate de soude, si je n'avais pu me convaincre que 100 parties de sulfate de soude mélangées avec 17 parties de charbon sont presque intégralement converties en sulfure, avec dégagement d'acide carbonique.

Il fallait donc forcément admettre que, outre la quantité de charbon employée à la réduction du sulfate, une autre portion de charbon était nécessaire. Restait à savoir quel était son emploi.

Nous nous sommes occupés jusqu'ici de l'action du charbon sur le sulfate de soude, sans prendre garde à l'action énergique qu'il a aussi sur la craie.

Il la transforme, à une température peu élevée, en chaux et oxyde de carbone

$$CaO, CO^2 + C = CaO + 2CO.$$

En partant de cette donnée, je n'ai pas tardé à me rendre compte de la nécessité de sacrifier au calcaire une partie du charbon employé.

J'ai pris deux cornues semblables, l'une contenant 1 équivalent de sulfate de soude et 2 de charbon ; l'autre renfermant 1 équivalent de craie et 1 de charbon. Je les ai soumises toutes deux à une élévation graduelle de température dans un même fourneau, et, recueillant les gaz, j'ai constaté par le dégagement presque simultané d'acide carbonique d'une part, et d'oxyde de carbone d'autre part, que le charbon à la température d'un rouge peu intense agit aussi bien sur la craie que sur le sulfate de soude. Une troisième cornue, contenant de la craie seule, n'a laissé dégager son acide carbonique que bien après, c'est-à-dire à une température d'un rouge vif. Il résulte de là que :

Lorsque le mélange destiné à préparer la soude est jeté dans un four chauffé au rouge, l'action du charbon se partage entre la craie et le sulfate de soude.

La vérification suivante m'a confirmé ce fait. Soumettant dans une cornue le mélange

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 + 3C,$$

j'ai constaté, dans les gaz qui se dégagent, un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, mélange qui ne peut s'expliquer qu'en admettant l'action simultanée du charbon sur le sulfate de soude et sur la craie.

Je vais tirer de là une conséquence tout à fait inattendue. Si la craie se trouve décarbonatée en même temps que le sulfate de soude est réduit, il n'est plus possible d'admettre qu'il y a entre le sulfure de sodium et le carbonate de chaux une double décomposition, puisque le sulfure de sodium, une fois formé, ne se trouve plus qu'en présence de chaux caustique.

Ce qui prouve, du reste, que cette double décomposition n'a pas lieu, c'est que les soudes qui n'ont pas été suffisamment cuites ne sont jamais sulfurées, tandis qu'elles de-

vraient l'être excessivement si on admettait que la réaction

$$NaS + CaO, CO^2 = NaOCO^2 + CaS$$

n'ait pas eu le temps de s'achever.

Le tableau suivant montre combien peu varie la sulfuration de deux soudes identiques, l'une (F) cuite à point, l'autre (G) étant restée un temps insuffisant dans le four.

Mélange F.

Sulfate industriel.....	106	=	100 SO^3, NaO
Craie..............	101	=	94 CaO, CO^2
Charbon............	53	=	44 C

soit

$$3NaO, SO^3 + 4CaO, CO^2 + 13C.$$

Résultats du mélange F (soude cuite à point).

162 soude brute à 42 degrés.
73,8 sel de soude à 88 degrés.

Soit
- 64,20 NaO, CO^2 } = 72,2 NaO, CO^2,
- 4,72 NaO }
- 1,12 NaS,
- 2,06 NaO, SO^3.

Mélange G.

Mêmes proportions.

Résultats du mélange G (soude peu cuite).

170 soude brute à 32 degrés.
82 sel de soude à 70 degrés.

Soit
- 48,60 NaO, CO^2 } = 54,2 NaO, CO^2,
- 3,26 NaO }
- 0,85 NaS,
- 25,41 NaO, SO^3.

Si l'acide carbonique de la craie n'entre pour rien dans la formation du carbonate de soude, il doit en résulter qu'en substituant à la craie son équivalent de chaux, les produits devront être identiques.

[illegible] en remplaçant, dans le mé-
[illegible] chaux vive (mélange H), ou par
[illegible] (mélange I)
[illegible] sont presque semblables.

[illegible] avec chaux vive.

[illegible]	100	=	100 NaO, SO^3
[illegible]	[illegible]	=	[illegible] CaO
[illegible]	[illegible]	=	44 C

[illegible] — [illegible] CaO — [illegible] C.

[illegible] mélange H.

[illegible] degrés.
[illegible] degrés.

[illegible] NaO, CO^2,

[illegible] chaux éteinte.

[illegible]	100	=	100 NaO, SO^3
	[illegible]	=	[illegible] $CaO. HO$
[illegible]	[illegible]		[illegible] C

[illegible] HO — [illegible] C.

[illegible] mélange I.

[illegible] degrés.
[illegible] degrés.

[illegible] $NaO. CO^2$,

[illegible] de la soude sensiblement
[illegible] de craie, soit qu'on emploie
[illegible]

Ce n'est donc pas par double décomposition que le sulfure de sodium se transforme en carbonate de soude.

La carbonatation du sulfure de sodium ne peut alors provenir que de deux causes :

1° L'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate de soude;

2° Les gaz du foyer du four à soude.

Si l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate de soude suffit pour carbonater le sulfure, en opérant en vase clos, soit avec de la craie, soit avec de la chaux, on doit obtenir les mêmes résultats que dans le four à soude.

J'ai traité les mélanges (F) et (I) dans des creusets couverts, et j'ai obtenu les résultats (F'), (I').

Mélange F (traité en vase clos).

Résultats F'.

$$\left.\begin{array}{r l} 3{,}25 & NaO, CO^2 \\ 7{,}58 & NaO \end{array}\right\} = 16{,}26\ NaO, CO^2,$$

$$\begin{array}{r l} 23{,}40 & NaS, \\ 35{,}70 & NaO, SO^3. \end{array}$$

Mélange I (traité en vase clos).

Résultats I'.

$$\left.\begin{array}{r l} 5{,}95 & NaO, CO^2 \\ 3{,}81 & NaO \end{array}\right\} = 12{,}45\ NaO, CO^2,$$

$$\begin{array}{r l} 35{,}30 & NaS, \\ 18{,}40 & NaO, SO^3. \end{array}$$

Ces expériences prouvent donc que l'action de l'acide carbonique dégagé par la réaction des corps en présence est assez faible.

Il est donc facile de comprendre maintenant pourquoi on éprouve d'insurmontables difficultés à préparer de la soude en petite quantité dans des creusets de laboratoire. Je l'ai

tenté bien des fois, sans arriver à autre chose qu'à des soudes excessivement sulfurées.

Par contre, en opérant dans un tube réfractaire chauffé au rouge et traversé par un courant d'acide carbonique, j'ai obtenu d'excellents échantillons de soude avec les mélanges qui, dans un creuset, me donnaient de si déplorables résultats.

J'en conclus que :

C'est sous l'influence de l'acide carbonique provenant en partie de la réduction du sulfate de soude, et surtout des gaz du foyer, que la réaction finale se produit, c'est-à-dire que le sulfure de sodium, la chaux et l'acide carbonique donnent du carbonate de soude et du sulfure de calcium.

On voit donc combien un énergique brassage est indispensable afin que chaque molécule puisse subir le contact de l'acide carbonique. Cette nécessité est clairement indiquée par les deux résultats suivants obtenus sur des soudes faites identiquement dans les mêmes conditions, et ne différant que par le peu de brassage de l'une d'elles.

Mélange F (bien brassé).

Sulfate industriel.......	106	=	100 NaO, SO^3
Craie................	101	=	94 CaO, CO^2
Charbon.............	53	=	44 C

Résultats du mélange F (bien brassé).

162,2 soude brute à 42 degrés.
73,8 sel de soude à 88 degrés.

Soit {
64,20 NaO, CO^2 } = 72,2 NaO, CO^2,
4,72 NaO }
1,12 NaS,
2,06 NaO, SO^3.

Mélange F (peu brassé).

Mêmes proportions.

Résultats du mélange F (peu brassé).

160 soude brute à 42 degrés.
82 sel de soude à 82 degrés.

Soit
- 51,20 NaO, CO^2 } = 63,4 NaO, CO^2,
- 7,15 NaO }
- 4,58 NaS,
- 7,48 NaO, SO^3.

Il reste une dernière question, celle de la température. Cette question est, dans la fabrication de la soude, aussi importante à établir que celle des proportions de matières premières. En effet, si la température est trop basse, la réduction du sulfate de soude et la décomposition de la craie se font incomplétement ; il en résulte une soude friable et riche en sulfate.

Exemple, le mélange (G) cité page 133.

Si, au contraire, on a opéré à une température trop élevée, ou, ce qui revient au même, si une fois la réaction terminée on laisse le mélange soumis à la haute température du four, on n'obtiendra que des soudes excessivement sulfurées et caustiques. Exemple :

Mélange F (soumis à une température trop élevée).

Sulfate industriel.........	106	=	100 NaO, SO^3
Craie..................	101	=	94 CaO, CO^2
Charbon...............	53	=	44 C

Résultats du mélange F (soumis à une température trop élevée; soude dite brûlée) (1).

138 soude brute titrant 48 degrés.
72,4 sel de soude titrant 90 degrés.

Soit
- 50,1 NaO, CO^2 } = 68,3 NaO, CO^2,
- 10,6 NaO }
- 7,5 NaS,
- 0,2 NaO, SO^3.

---

(1) Ces soudes brûlées se reconnaissent à leur couleur rouge-brique qui, à l'air humide, passe rapidement au vert.

ainsi des produits dont dispose l'industrie. Le sulfate de soude des usines contient généralement 3 à 6 pour 100 de matières étrangères, et particulièrement de bisulfate de soude, du sel marin et du sulfate de fer.

Dans le mélange intime des matières premières qui se fait avant leur introduction dans le four, le bisulfate de soude transforme en sulfate une partie du calcaire utile.

Le sulfate de chaux est ensuite réduit dans le four aux dépens du charbon employé.

Le sel marin agit comme matière inerte; il se retrouve presque intégralement dans la lessive de soude, et ne paraît se volatiliser que dans les soudes brûlées, c'est-à-dire poussées à une température trop élevée.

Le sulfate de fer est d'abord transformé en oxyde par la chaleur du four; puis cet oxyde se convertit en sulfure, qui, comme nous le verrons dans la seconde partie de cette étude, est la cause principale de la coloration des lessives et des sels de soude.

La craie contient des quantités variables d'eau hygrométrique, dont il est fort important de tenir compte au point de vue des pesées. La craie contient aussi de l'oxyde de fer qui agit comme celui du sulfate de soude; de la silice et de l'alumine que l'on retrouve dans les lessives de soude à l'état de silicates et d'aluminates.

Le charbon, outre ses cendres argileuses, calcaires ou ferrugineuses, dont il faut tenir compte, a été pour moi, dès le début de ce travail, l'objet d'une étude toute particulière.

J'ai voulu savoir si le charbon agit par son carbone seul, ou bien comme constituant un ensemble de corps réducteurs.

S'il agit comme carbone seul, il ne faudra théoriquement tenir compte que du coke (moins les cendres) qu'il contient.

Si les hydrocarbures jouent aussi leur rôle, la proportion

c charbon à employer dépendra de son pouvoir réducteur, que j'ai déterminé chaque fois par un essai à la litharge.

On sait qu'en réduisant la litharge par le charbon, 1 gramme de carbone pur donne un bouton de plomb pesant 34 grammes.

Le poids d'un hydrocarbure qui donnera 34 grammes de plomb sera donc, comme réducteur, équivalent à 1 gramme de carbone.

Ainsi $0^{gr},33$ hydrogène équivalent à 1 gramme carbone.

Cela étant, j'ai préparé deux soudes ne différant que par la proportion de charbon.

Dans la première (J), le charbon est supposé n'agir que par son carbone; dans la seconde (M), il agit par tous ses éléments réducteurs ramenés en équivalents de carbone.

Malgré la différence de charbon introduite, les deux résultats ont été à peu près identiques. L'excès de carbone de l'essai J s'est traduit par un peu plus de causticité dans la soude.

Mélange J (le charbon étant supposé agir par son carbone seul).

Sulfate industriel......	106	=	100	NaO, SO^3
Craie................	101	=	94	CaO, CO^2
Charbon.............	75,5	=	50,7	carbone pur,

soit

$$3NaO, SO^3 + 4CaO, CO^2 + 18 \text{ carbone.}$$

Résultats du mélange J.

169,4 soude brute à 39 degrés.
73,4 sel de soude à 90 degrés.

Soit
- 62,2 NaO, CO^2 } = 70,1 NaO, CO^2,
- 4,6 NaO }
- 0,8 NaS,
- 1,27 NaO, SO^3.

Mélange M (le charbon étant supposé agir par l'ensemble de tous ses éléments réducteurs).

Sulfate industriel.......	106	=	100	NaO, SO^3,
Craie................	101	=	94	CaO, CO^2,
Houille grasse.........	60,5			
Dont l'ensemble des éléments réducteurs.....		=	50,7	carbone.

Résultats du mélange M.

161,9 soude brute titrant 41 degrés.
75,5 sel de soude titrant 89 degrés.

Soit
- 64,5 NaO, CO^2 } = 71,0 NaO, CO^2,
- 3,85 NaO }
- 1,48 NaS,
- 1,28 NaO, SO^3.

Cette comparaison de résultats, quoique rapportée seulement ici, a précédé toutes les autres recherches de cette étude; et dans tous les mélanges précédemment cités, le charbon a toujours été considéré comme un ensemble d'éléments réducteurs.

Les proportions dans lesquelles il est entré dans les divers mélanges mentionnés ci-dessus ont toujours été établies par des essais à la litharge.

Beaucoup d'industriels se préoccupent de la nature du charbon à employer; les essais suivants m'ont prouvé que cette question est fort insignifiante, car j'ai obtenu sensiblement les mêmes résultats en substituant à la houille du coke, du charbon de bois, de la sciure de bois, du brai gras et de la tourbe.

Ce qui est important, c'est d'éviter les houilles ferrugineuses.

Mélange N (soude faite avec du coke).

Sulfate industriel........	106	=	100 NaO, SO^3
Craie.................	101	=	94 CaO, CO^2
Coke.................	57,2	=	44 C

soit

$$3 NaO, SO^3 + 4 CaO, CO^2 + 13 C.$$

Résultats du mélange N.

163 soude brute à 36 degrés.
73,5 sel de soude à 83 degrés.

Soit
- 60,80 NaO, CO^2 } = 69,0 NaO, CO^2,
- 4,80 NaO }
- 0,81 NaS,
- 4,65 NaO, SO^3.

Mélange O (soude faite avec du charbon de bois).

Sulfate industriel..............	106	=	100 $NaO SO^3$
Craie......................	101	=	94 CaO, CO^2
Charbon de bois..............	70	=	44 C

Résultats du mélange O.

165 soude brute à 40 degrés.
78 sel de soude à 84 degrés.

Soit
- 64,6 NaO, CO^2 } = 71,8 NaO, CO^2,
- 4,2 NaO }
- 0,0 NaS,
- 2,7 NaO, SO^3.

Mélange P (soude faite avec de la sciure de bois).

Sulfate industriel.............	106	=	100 NaO, SO^3
Craie.....................	101	=	94 CaO, CO^2
Sciure de bois...............	301	=	44 C.

Nota. La soude brute, au lieu d'être d'un gris foncé, est presque blanche.

Résultats du mélange P.

159 soude brute à 38 degrés.
80 sel de soude à 76 degrés.

Soit $\left\{ \begin{array}{l} \left.\begin{array}{ll} 56,9 & NaO, CO^2 \\ 5,1 & Na,O \end{array}\right\} = 65,5\ NaO, CO^2, \\ 0,3\ \ NaS, \\ 12,0\ \ NaO, SO^3. \end{array}\right.$

Mélange Q (soude faite avec du brai gras).

Sulfate industriel.........	106 =	100 NaO, SO^3
Craie...................	101 =	94 CaO, CO^2
Brai gras...............	56 =	44 C

Nota. Même observation que pour la soude P.

Résultats du mélange Q.

158 soude brute à 40 degrés.
78 sel de soude à 81 degrés.

Soit $\left\{ \begin{array}{l} \left.\begin{array}{ll} 60,6 & NaO, CO^2 \\ 5,3 & NaO \end{array}\right\} = 69,7\ NaO, CO^2, \\ 0,3\ \ NaS, \\ 8,9\ \ NaO, SO^3. \end{array}\right.$

Mélange R (soude faite avec de la tourbe des environs d'Amiens).

Sulfate industriel	106 =	100 NaO, SO^3
Craie..................	101 =	94 CaO, CO^2
Tourbe.................	166 =	44 C

Résultats du mélange R.

164 soude brute à 39 degrés.
75 sel de soude à 85 degrés.

Soit $\left\{ \begin{array}{l} \left.\begin{array}{ll} 58,7 & NaO, CO^2 \\ 5,2 & NaO \end{array}\right\} = 67,6\ NaO, CO^2, \\ 0,9\ \ NaS, \\ 6,6\ \ NaO, SO^3. \end{array}\right.$

On voit donc que la proportion de charbon dépend uniquement de son pouvoir réducteur; et il est facile de comprendre maintenant pourquoi les industriels de diverses localités obtiennent de bons résultats avec les données les plus variables, pour lesquelles le tâtonnement a été généralement leur guide.

CONCLUSIONS.

Résumons en quelques mots les résultats successifs de toutes ces recherches.

Si l'on soumet 1 équivalent de sulfate de soude, 1 équivalent de craie, 3 équivalents de charbon à une haute température et à une atmosphère d'acide carbonique, les réactions suivantes se passent :

$$NaO, SO^3 + 2C = CO^2 + NaS,$$
$$CaO, CO^2 + C = 2CO \text{ (1)} + CaO,$$
$$NaS + CaO + (CO^2 \text{ en excès}) = NaO, CO^2 + CaS.$$

J'ai démontré par des expériences successives que la formation du carbonate de soude résulte de ces trois réactions, qui sont pour ainsi dire simultanées.

Ces proportions théoriques :

$$100\,NaO, SO^3 \quad 70{,}4\,CaO, CO^2 \quad 25{,}5\,C$$

doivent donner 74,6 NaO, CO^2.

En réalité, elles ne donnent environ que 62 CaO, CO^2 sous forme de soude carbonatée ou caustique, soit parce qu'une partie du charbon est brûlée par l'air qui traverse le four ou est perdue à transformer en oxyde de carbone une partie de l'acide carbonique qui traverse également le four; soit parce que le mélange intime des trois corps a été imparfaitement fait; soit enfin parce que la température a laissé à désirer.

---

(1) Cet oxyde de carbone est brûlé par l'air qui traverse le four, et cette combustion contribue à élever la température.

Cette réussite incomplète se traduit toujours de deux manières :

1° Par des quantités plus ou moins notables de sulfate de soude non décomposé, ce qui provient de ce que le charbon ou la température ont été insuffisants;

2° Par la présence du sulfure de sodium, si la craie a manqué, ou si la température a été poussée trop loin.

La question de température étant mise à part, on est naturellement amené à forcer les doses de craie et de charbon, afin d'assurer par un petit excès de ces deux éléments la transformation complète du sulfate de soude.

Peut-on forcer indéfiniment ces doses? Il est clair qu'il faut s'arrêter à une certaine limite; mais cette limite elle-même est assez élastique, comme le témoigne la presque similitude des résultats suivants :

Petit excès de charbon.

$$\left.\begin{array}{l}100\ NaO,SO^3\\ 70\ CaO,CO^2\\ 34\ C\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}59{,}50\ NaO,CO^2\\ 3{,}39\ NaO\end{array}\right\}=65{,}2\ NaO,CO^2,$$

Excès de craie.........
Petit excès de charbon.

$$\left.\begin{array}{l}100\ NaO,SO^3\\ 94\ CaO,CO^2\\ 34\ C\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}63{,}5\ NaO,CO^2\\ 3{,}8\ NaO\end{array}\right\}=70{,}0\ NaO,CO^2,$$

Excès de craie........
Excès de charbon.....

$$\left.\begin{array}{l}100\ NaO,SO^3\\ 94\ CaO,CO^2\\ 44\ C\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}64{,}20\ NaO,CO^2\\ 4{,}72\ NaO\end{array}\right\}=72{,}2\ NaO,CO^2,$$

Excès de craie........
Grand excès de charbon

$$\left.\begin{array}{l}100\ NaO,SO^3\\ 94\ CaO,CO^2\\ 50\ C\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}64{,}50\ NaO,CO^2\\ 3{,}85\ NaO\end{array}\right\}=71{,}0\ NaO,CO^2,$$

Grand excès de craie..
Grand excès de charbon

$$\left.\begin{array}{l}100\ NaO,SO^3\\ 103\ CaO,CO^2\\ 50\ C\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}52{,}6\ NaO,CO^2\\ 8{,}45\ NaO\end{array}\right\}=66{,}9\ NaO,CO^2,$$

La question d'excès de craie et de charbon est donc une chose fort délicate à traiter d'une manière générale. Elle doit être laissée à l'appréciation de chaque industriel et dépendra de la forme de son four, de son mode de brassage et d'une foule de circonstances pratiques que le cadre de ce Mémoire ne me permet pas de traiter ici.

J'ai terminé la première partie de ce travail, c'est-à-dire l'étude des phénomènes qui se passent dans un four à soude; mais je ne saurais m'arrêter sans dire combien il me paraît regrettable que les tendances générales, au lieu d'être portées à approfondir, à perfectionner, à simplifier encore la belle découverte de Leblanc, semblent au contraire s'attacher à chercher de toutes parts des procédés qui, souvent, sont plutôt des déductions chimiques ingénieuses que des méthodes applicables à l'industrie.

Le procédé de M. E. Kopp (*Annales de Chimie et de Physique,* septembre 1856) paraît seul mériter une étude sérieuse, car il est réellement industriel; mais il est d'autres inventeurs dont les réactions fort justes, il est vrai, sont si multiples et si compliquées de main-d'œuvre, que je n'hésite pas à dire que si nous n'avions aujourd'hui à notre disposition que les méthodes que proposent ces inventeurs, et que la découverte de Leblanc se fît de nos jours, elle serait certainement acclamée comme une des plus belles de notre époque pour la simplicité de ses méthodes.

Trouverons-nous jamais des matières premières moins coûteuses et plus répandues que le charbon et la craie? Reste le sulfate de soude; mais sa rareté n'est pas à craindre: M. Balard nous a montré dans l'Océan une mine inépuisable de ce sel. Cherchons donc à l'en extraire d'une manière économique, c'est-à-dire industrielle, au lieu de chercher des méthodes qui en évitent l'emploi. Là se trouve réellement le progrès, c'est-à dire dans la simplification et non dans la substitution.

DE L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. WILLIAM THOMSON.

Compte rendu d'un discours prononcé dans une séance de la *Royal Institution*.

(Traduit de l'anglais par M. FELTZ.)

Étienne Gray, pensionnaire de Charter-House, après avoir consacré plusieurs années d'études enthousiastes et persévérantes à la science de l'électricité, termina ses travaux philosophiques, il y a environ cent trente ans, par cette remarquable conjecture : « Puisse-t-on trouver un moyen de recueillir une plus grande quantité du feu électrique et par suite agrandir la force de cette puissance qui, d'après quelques-unes de ces expériences, *si licet magna componere parvis*, semble être de même nature que celle du tonnerre et de l'éclair. »

L'invention de la machine électrique et de la bouteille de Leyde vint immédiatement réaliser son désir et permettre de recueillir de plus grandes quantités de feu électrique. La surprise et le plaisir causés par ces imitations de l'éclair et du tonnerre, et surtout par la terrible commotion électrique, avaient à peine diminué lorsque Franklin envoya son cerf-volant comme messager aux nuages, et démontra que l'imagination avait été un bon guide dans cette grande découverte scientifique de l'identité de l'agent naturel dans le tonnerre et dans les manifestations mystérieuses produites par le simple frottement d'un morceau d'ambre, et qui, deux mille ans auparavant, avaient attiré l'attention de ceux des philosophes de l'antiquité qui ne dédaignaient pas les petites choses de la nature.

L'étude de l'électricité atmosphérique devint immédiatement une branche vraiment populaire des sciences naturelles, et la découverte de phénomènes remarquables et

très-intéressants vint bientôt récompenser ceux qui la cultivaient. Le fondement de toutes nos connaissances actuelles sur ce sujet fut posé par Beccaria dans ses observations sur « l'électricité douce du temps serein, » il y a environ cent ans. Ce n'est qu'à une époque comparativement récente qu'on fit pour la première fois des comparaisons quantitatives précises et se répétant de temps en temps, sur l'électricité manifestée par l'atmosphère dans une localité déterminée; on suivait la méthode d'observation créée par Peltier, et l'on se servait de son électroscope.

L'électromètre plus exact et le mode d'observation plus parfait que nous devons à Delman ont conduit à des résultats plus précis sur l'intensité électrique à chaque instant; mais sa manière d'opérer laisse quelque chose à désirer au point de vue de la simplicité et de la commodité pour l'usage ordinaire. De plus, il n'a indiqué aucun moyen de faire des observations continues ou d'introduire l'usage des appareils enregistreurs. L'orateur a essayé de suppléer à quelques-uns de ces inconvénients; il explique la construction et l'usage des instruments qu'il a imaginés dans ce but et qui sont sous les yeux des auditeurs.

Un appareil destiné à l'observation de l'électricité atmosphérique a deux fonctions essentielles à remplir : il doit charger un corps d'électricité naturelle ou d'électricité produite par son influence, et mesurer l'intensité de l'électricité ainsi obtenue.

L'appareil de mesure exposé consiste en trois électromètres, qui sont désignés de la manière suivante : (1) l'électromètre à miroir et à cercle divisé; (2) l'électromètre ordinaire de cabinet; et (3) l'électromètre portatif.

1. L'électromètre à cercle divisé et à miroir consiste en : 1° Un cercle métallique divisé en deux parties égales dont l'une est isolée et dont l'autre est reliée à la boîte métallique (5°) de l'instrument.

2° Une aiguille très-légère de clinquant d'aluminium, suspendue par un fil de verre très-fin et contre-balancée de manière à ne s'avancer que d'un côté de l'axe de suspension.

3° Une bouteille de Leyde consistant en une jarre de verre ouverte, recouverte à l'extérieur et à l'intérieur comme une bouteille de Leyde ordinaire, avec cette différence que la feuille d'étain de la paroi intérieure ne dépasse pas le fond de la jarre qui contient une petite couche d'acide sulfurique.

4° Un fil métallique rigide et bien droit fixé à l'aiguille d'aluminium, autant que possible dans la ligne de suspension du fil de verre. Il porte, suspendu à sa partie inférieure, un fil léger de platine qui plonge dans l'acide sulfurique.

5° Une boîte protégeant l'aiguille contre les courants d'air et contre les actions électriques irrégulières et maintenant une atmosphère artificielle sèche autour d'une ou plusieurs colonnes de verre supportant la moitié isolée du cercle, et autour de la portion non couverte de la bouteille de Leyde.

6° Un électrode métallique léger et rigide qui, partant du demi-cercle isolé, passe par le centre d'une ouverture étroite de la boîte métallique et se termine au dehors.

7° Un large tube métallique d'un diamètre un peu moindre que celui de la bouteille de Leyde, attaché à un anneau métallique supporté par l'armature interne de la bouteille et s'élevant verticalement à quelques pouces au-dessus du niveau de l'ouverture de la bouteille.

8° Un fil métallique rigide fixé sur ce tube, s'avançant horizontalement par-dessus les bords de la bouteille de Leyde, sortant à travers un large trou pratiqué dans la caisse de l'instrument, et venant recevoir dans une position convenable l'électricité destinée à charger la bouteille.

9° Un miroir très-léger en verre, d'environ trois quarts de pouce de diamètre, fixé par son dos au fil (4°) et par

suite lié d'une manière rigide avec l'aiguille en aluminium.

10° Une ouverture circulaire pratiquée dans la boîte, fermée par une lentille convexe, et une longue fente horizontale recouverte d'une plaque de verre; le centre de cette plaque se trouve un peu au-dessus ou un peu au-dessous de celui de la lentille, l'un des deux se trouvant au-dessus, l'autre de la même quantité au-dessous du niveau du centre du miroir.

11° Une grande ouverture dans le large tube (7°), au même niveau que le miroir (9°), laissant passer la lumière d'une lampe placée au dehors de la boîte. Cette lumière traverse la lentille, tombe sur le miroir, se réfléchit et sort à travers la plaque de verre qui couvre la fente; trois ou quatre fils métalliques fins, tendus à travers l'ouverture, protégent le miroir contre les influences électriques irrégulières, sans diminuer sensiblement la quantité de lumière qui tombe sur le miroir et qui est réfléchie par lui.

Le cercle divisé (1°) est découpé dans une lame métallique épaisse (ordinairement en cuivre jaune). Son diamètre extérieur est d'à peu près 4 pouces, son diamètre intérieur de $2\frac{1}{4}$; il est coupé en deux parties égales par un trait de scie donné suivant un diamètre. Les deux moitiés sont fixées horizontalement, l'une d'elles sur un support solide en métal, l'autre sur des supports en verre; elles doivent conserver le plus possible leurs positions primitives, et ne sont séparées que par une fente de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{20}$ de pouce de large, provenant du trait de scie. Elles sont autant que possible placées de manière à avoir leur centre commun sur l'axe de la boîte (5°), qui est cylindrique et placée verticalement. La bouteille de Leyde (3°) et le tube (7°), porté par son armature interne, sont disposés de façon que leur axe commun corresponde autant que possible avec celui de la boîte et celui du cercle divisé. Le fil de verre est tendu dans la direction de cet axe et supporte l'aiguille à peu près à un pouce au-dessus du niveau du cercle divisé.

Le fil rigide (4°), attaché à l'aiguille, prend autant que possible la direction de l'axe du tube (7°).

Pour se servir de l'instrument on charge la bouteille de Leyde (3°) au moyen de l'électrode (8°). Lorsqu'on n'a pas à sa disposition une machine électrique, on peut très-bien la remplacer par un bâton de soufre que l'on frotte avec une peau de chamois. La puissance de la charge ainsi communiquée à la bouteille doit être conservée aussi constante que l'exige l'exactitude des recherches auxquelles sert l'appareil. Deux ou trois charges avec le bâton de soufre, données une ou deux fois par jour, suffisent lorsque le verre est bon et qu'on le conserve bien sec. Le meilleur moyen d'apprécier la charge de la bouteille est un électromètre convenable ou un électroscope, continuellement en communication avec l'électrode (8°).

L'électromètre (2) sert ordinairement à cet usage dans l'appareil de Kew. Quand on n'a pas à sa disposition un pareil électromètre ou électroscope, une pile (zinc, cuivre et eau) de dix à vingt éléments ou moins, peut très-bien servir à indiquer directement la sensibilité de l'électromètre à miroir, sensibilité qu'il faut porter au degré convenable en chargeant plus ou moins la bouteille de Leyde.

Pour se servir de cet électromètre, on met les deux corps dont il s'agit de déterminer la différence de charge en communication, l'un d'eux, qui est généralement la terre, avec la boîte métallique de l'instrument, l'autre avec la partie isolée du cercle. L'aiguille étant, je suppose, électrisée négativement, s'approchera ou s'éloignera de la partie isolée du cercle, selon que la charge du conducteur qui communique avec cette partie du cercle différera positivement ou négativement de la charge de l'autre conducteur (la terre) qui communique avec la boîte. Le miroir décrit donc, dans un sens ou dans l'autre, un petit angle à partir de sa position initiale et produit un déplacement corres-

pondant de l'image de la lampe sur l'écran sur lequel elle se projette.

2. L'électromètre ordinaire de cabinet. Cet instrument consiste en :

1° Une cloche en flint-glass mince, recouverte comme une bouteille de Leyde, à l'intérieur et à l'extérieur, avec la différence que le fond intérieur est nu et contient une petite couche d'acide sulfurique.

2° Une boîte cylindrique en métal, entourant la bouteille de verre, mastiquée autour du bord extérieur de l'ouverture de la cloche qu'elle dépasse d'environ un pouce et demi, et xée à sa partie inférieure sur une base métallique supportant tout l'instrument; cette boîte préserve la cloche en verre de tout accident.

3° Un couvercle formé par une plaque de verre garnie d'un cercle de cuivre ferme la partie supérieure de la boîte cylindrique de l'instrument.

4° Une vis de torsion, comme celle de la balance de Coulomb, fixée au centre du couvercle en verre et supportant un fil de verre pincé dans une petite ouverture percée au centre de la vis.

5° Une aiguille légère en aluminium, attachée à la partie inférieure du fil de verre (l'extrémité inférieure du fil se trouve un peu au-dessous du centre de la cloche en verre), et un fil de platine rigide fixé sur elle à angle droit, et descendant jusque près du fond de la jarre.

6° Un fil de platine très-léger, assez long pour descendre à peu près jusqu'à $\frac{1}{8}$ de pouce du fond et pour plonger dans l'acide sulfurique.

7° Un anneau métallique, communiquant avec l'armature interne de la bouteille, portant deux plaques convenablement placées pour repousser les deux extrémités de l'aiguille en aluminium quand elles sont électrisées par de l'électricité de même nom et des arrêts convenables pour

limiter la déviation angulaire de l'aiguille à environ 45 degrés de ces plaques.

8° Une cage en fils de laiton fins, fixée sur une charpente de laiton, et supportée par deux colonnes en verre qui l'élèvent au-dessus de la boîte principale. Cette cage renferme partiellement les deux extrémités de l'aiguille et les plateaux répulseurs ; elle est séparée de toutes ces parties de l'appareil par des espaces vides n'ayant jamais moins d'un quart de pouce de largeur.

9° Un électrode collecteur fixé à l'anneau (7°), sortant au-dessus de l'ouverture de la bouteille et traversant la boîte métallique (2°) par une large ouverture ordinairement fermée par un couvercle métallique, laissant au moins un quart de pouce d'air autour de l'extrémité de l'électrode.

10° Un électrode fixé à la cage (8°) s'avançant au-dessus de l'ouverture de la bouteille et sortant de la boîte métallique (2°), par le centre d'une ouverture d'à peu près un quart de pouce de diamètre.

Cet instrument peut servir à mesurer les différences de charge de deux systèmes conducteurs, savoir : d'un côté l'aiguille en aluminium (5°), les plaques de répulsion (7°), et l'armature externe de la bouteille, et de l'autre côté la cage isolée (8°). Cette dernière est ordinairement reliée à l'aide de l'électrode (10°) au conducteur destiné à être examiné. Les deux systèmes de conducteurs peuvent être électrisés à un degré quelconque sans provoquer le moindre déplacement de l'aiguille, si on réunit par un fil métallique les électrodes libres. Si, au contraire, ces deux électrodes communiquent avec deux conducteurs à charges inégales, l'aiguille s'éloigne des plaques de répulsion, et si l'on tourne le micromètre de torsion de manière à ramener l'aiguille à une position initiale déterminée avec beaucoup de soin, le nombre de degrés de torsion nécessaire est proportionnel à la racine carrée de la différence de charge ainsi constatée.

Ordinairement on charge l'armature interne de la bouteille de Leyde négativement, en mettant son électrode (9°) en communication avec une source d'électricité. L'intensité de la charge ainsi communiquée se détermine en mettant la cage en communication avec la terre au moyen de l'électrode (10°), et en ramenant à l'aide du micromètre de torsion l'aiguille à sa position initiale. La racine carrée du nombre de degrés de torsion mesure la charge de la bouteille de Leyde. Ce résultat s'appelle la réduction à la terre. Lorsque l'atmosphère intérieure de la bouteille est suffisament desséchée, la bouteille conserve sa charge du jour au lendemain avec une petite perte qui souvent n'excède pas 1 pour 100 dans les vingt-quatre heures.

Lorsqu'on se sert de l'instrument, l'électrode collecteur (9°) de la bouteille reste intact, et l'ouverture à travers laquelle il passe est maintenue fermée par le couvercle métallique dont nous avons parlé plus haut. Lorsqu'on veut faire une observation, l'électrode (10°) de la cage est mis en communication avec le conducteur examiné, et l'aiguille est ramenée par torsion à sa position initiale. La racine carrée du nombre de degrés de torsion ainsi trouvé mesure la différence de charge entre le conducteur examiné et l'armature interne de la bouteille. L'excès positif ou négatif de ce résultat sur la réduction à la terre exprime la différence de charge, positive ou négative, du conducteur essayé et de la terre, ou simplement la charge du conducteur examiné, si nous regardons celle de la terre égale à zéro.

3. L'électromètre portatif est construit d'après les mêmes principes électriques que l'électromètre de cabinet qui vient d'être décrit. Le mode de suspension de l'aiguille est cependant essentiellement différent, et par suite on a adopté un autre système de communication entre les différentes parties électriques de l'apareil. Dans l'électromètre portatif,

l'aiguille est attachée d'une manière fixe, et à angle droit, sur le milieu d'un fil mince de platine, fortement tendu suivant l'axe d'un tube de laiton portant des ouvertures à son milieu, ce qui permet à l'aiguille de sortir des deux côtés. Un des bouts du fil de platine est fixé sur le tube d'une manière rigide, l'autre est attaché à un micromètre de torsion. Le tube de laiton porte deux plaques métalliques servant à repousser les deux extrémités de l'aiguille dans des directions contraires; des arrêts métalliques donnent au mouvement angulaire une course convenable. Le système conducteur composé de ces différentes parties est fixé sur le couvercle métallique ou sur le dessus de la bouteille, au moyen de trois tiges en verre. Le micromètre de torsion tourne sur un axe en verre épais qui traverse un pignon centré à la partie inférieure du couvercle; ce pignon est mis en mouvement par une vis tangente qui vient présenter extérieurement à la main de l'opérateur une tête moletée. Le système conducteur ainsi porté sur des supports isolants est relié au conducteur extérieur, qui pourra être mis en communication avec un électrode sortant à la partie supérieure de la boîte par une large ouverture percée au centre du pignon. Une cage en fil métallique entourant la partie centrale du tube, l'aiguille et les plateaux répulseurs, est fixée d'une façon rigide à l'armature interne de la bouteille de Leyde. Cette cage porte deux secteurs métalliques, deux cloisons placées dans des positions convenables pour attirer les deux extrémités de l'aiguille, qui pourtant ne peut les toucher à cause des arrêts mentionnés plus haut. L'effet de ces plateaux, qu'on peut appeler plateaux attracteurs, est d'augmenter considérablement la sensibilité de l'appareil. La racine carrée du nombre de degrés de torsion nécessaire pour amener l'aiguille à une distance déterminée des plateaux répulseurs mesure la différence de charge entre la cage et le système conducteur comprenant le tube, les plateaux répulseurs et l'aiguille. Le dôme métallique

de la bouteille est fixé solidement à une forte caisse métallique, mastiquée autour de la partie supérieure de la bouteille, dont elle entoure les parois et le fond, et qu'elle empêche d'être brisée pendant les transports. Un nombre suffisant d'ouvertures percées dans la caisse et se fermant par des systèmes à coulisse permettent à l'observateur de voir l'aiguille et le cercle gradué (tête de torsion), quand il se sert de l'instrument. A l'extérieur du dôme de la bouteille est fixée une forte tige de verre qui supporte un conducteur métallique léger, mais rigide, servant à maintenir une mèche allumée à deux ou trois pieds au-dessus de l'observateur. Ce conducteur est relié à l'électromètre au moyen d'un fil mince de métal qui passe à travers l'ouverture centrale du pignon, ainsi que cela a été décrit un peu plus haut. On maintient une atmosphère artificielle sèche autour de la tige de verre, en l'entourant d'une toile métallique dans laquelle on place des vases de gutta-percha ou de plomb, contenant des fragments convenables de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Le conducteur qui porte la mèche s'élève à travers une ouverture suffisamment large, et maintient une petite ombrelle qui empêche la pluie de tomber dans cette ouverture et diminue la circulation de l'air, due au vent qui souffle autour de l'appareil, et permet ainsi de conserver à l'atmosphère intérieure la sécheresse nécessaire pour rendre isolante la tige de verre. L'instrument peut être porté à la main par l'observateur, en plein air, sans qu'il soit besoin d'un poste fixe. Une courroie attachée à l'instrument, et qu'on peut passer sur l'épaule gauche, rend la chose plus facile et permet de porter aisément l'appareil au lieu d'observation, même sur le penchant d'une montagne escarpée, sans avoir à craindre des accidents.

La mèche allumée de l'appareil que je viens de décrire remplit les fonctions de collecteur mentionnées plus haut. Le collecteur employé pour l'appareil à poste fixe, qu'on se

serve de l'électromètre à miroir ou de l'électromètre ordinaire, est un vase isolé contenant de l'eau qui peut s'en écouler en un filet mince par une petite ouverture à l'extrémité d'un tube qui s'avance à une distance de plusieurs pieds des murs du bâtiment dans lequel se font les observations.

Le principe du collecteur, soit à feu, soit à eau, pour l'observation de l'électricité atmosphérique, a été ainsi expliqué par le professeur. La surface de la terre, sauf quelques rares exceptions, est toujours électrisée, en général négativement, mais quelquefois positivement.

« Sur un sol parfaitement plan plaçons une large plaque métallique et sur cette plaque posons un disque du même métal; enlevons ensuite ce disque, comme dans l'expérience du plan d'épreuve de Coulomb, à l'aide d'un manche isolant, et allons le mettre en communication avec un électromètre placé dans une chambre; nous obtiendrons ainsi une mesure de l'électrisation de la terre au moment de l'observation. De même, si on place une balle métallique en plein air à l'extrémité supérieure d'une tige conductrice, puis qu'on l'enlève de cette position au moyen d'un support isolant et qu'on la mette en communication avec l'électromètre de cabinet, on aura d'après le même principe une mesure de l'électrisation terrestre au moment de l'expérience. Si le diamètre de la balle employée dans cette seconde expérience était égal au seizième de la circonférence du disque employé dans la première, les indications électriques seraient les mêmes, en supposant que le diamètre de la balle soit petit comparativement à la hauteur à laquelle elle a été élevée dans l'air, et que la capacité électrique de l'électromètre soit assez petite pour ne pas enlever une forte proportion d'électricité à la balle. L'idée d'expérimenter au moyen d'un disque posé à plat sur le sol nous a été suggérée simplement en vue de la démonstration, et elle aurait certainement beaucoup d'inconvénients dans la pratique. D'un autre côté la méthode de la balle rem-

plaçant le plan d'épreuves est précisément la méthode par laquelle M. Faraday cherchait la distribution de l'électricité d'induction à la surface du sol, en se servant d'un morceau de gomme laque frottée. La même méthode, appliquée sur une échelle convenable à la détermination de l'électrisation naturelle de la terre en plein air, a donné entre les mains de Delmann, de Creuznach, les résultats les plus exacts publiés jusqu'ici en fait d'observations électro-météorologiques. Supposons maintenant qu'on élève à une certaine hauteur du sol un conducteur primitivement en contact avec celui-ci, et qu'on l'isole; admettons de plus que d'un point déterminé de la surface de ce conducteur des portions mêmes de sa propre substance puissent continuellement se détacher. Ce point aura bientôt cessé d'être électrisé, et le conducteur total prendra peu à peu une charge électrique telle, qu'il pourra rester en équilibre électrique au milieu de l'air, tout en conservant une partie de sa surface à l'état neutre. En d'autres termes, le conducteur isolé prend une charge électrique égale à celle de la portion d'air qui passe sur le point d'où se détachent continuellement des parties du conducteur. Une flamme ou le gaz échauffé qui se dégage d'une mèche enflammée se comporte ainsi; la flamme elle-même, ou le gaz élevé à une très-haute température qui environne la mèche, est un conducteur qui s'étend constamment et devient peu à peu non conducteur. Les gouttes dans lesquelles se résout le jet d'eau fourni par le vase isolé dans le système imaginé par l'auteur, produisent des effets semblables mieux déterminés et possèdent une plus grande énergie dynamique, pour éloigner du voisinage du conducteur fixe la matière rejetée avec l'électricité qu'elle emporte. » (*Nichol's Cyclopedia*, 2e édit., article ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE.)

Après avoir donné les explications qui lui semblaient nécessaires pour permettre à ses auditeurs de se faire une

idée générale des principes sur lesquels repose la construction des instruments de recherche dont il s'est servi, l'orateur appela leur attention sur le sujet spécial qu'il se proposait de traiter dans la réunion de ce soir.

Qu'est-ce que l'électricité atmosphérique? Est-ce l'électricité de la terre, ou l'électricité de l'air, ou l'électricité des particules aqueuses ou autres qui se trouvent dans l'air? Essayer de répondre à ces questions, c'est tout ce que l'orateur se propose; une douloureuse expérience nous a appris à laisser de côté toute spéculation sur l'origine de l'état électrique de notre atmosphère, en nous montrant les erreurs dans lesquelles nous sommes tombés chaque fois que nous avons essayé d'aller au delà des faits d'observation.

Par un temps serein, la surface de la terre est généralement, dans la plupart des localités examinées jusqu'ici, électrisée négativement; à ne considérer que ce seul fait, on pourrait supposer que notre globe est simplement un corps électrisé sur toutes ses parties par de l'électricité résineuse, et qu'il reste isolé dans l'espace.

Mais il est à remarquer que, quoique la terre soit isolée dans son enveloppe atmosphérique et qu'elle soit en réalité un conducteur entouré de tous côtés par l'air, qui est un des meilleurs isolants sans toutefois être le plus parfait, on ne peut la supposer isolée par son atmosphère assez pour conserver une charge électrique au milieu des espaces planétaires. On a supposé, il est vrai, qu'en dehors de l'atmosphère terrestre que nous connaissons il existe un espace vide ou un milieu quelconque constituant un isolant parfait: mais cette hypothèse semble n'avoir d'autre fondement qu'une idée étrange qu'on s'est faite de la conductibilité électrique en la considérant comme une force ou comme une puissance de la matière, au lieu de la considérer simplement comme une *non-résistance*. En réalité, nous savons que de l'air très-raréfié par la machine pneu-

matique ou par quelque autre moyen, comme dans les tubes lumineux qui ont servi tout récemment à nous montrer dans cette enceinte même d'admirables phénomènes de lumière électrique, n'oppose plus qu'une résistance très-petite au passage de l'électricité et commence à devenir plutôt un corps conducteur qu'un corps isolant. A une hauteur de 100 milles au-dessus de la surface terrestre, l'air n'a plus, selon toute probabilité, assez de pouvoir résistant pour conserver une charge électrique semblable à celle que l'on trouve dans les couches inférieures de l'atmosphère, même par un temps serein. Nous ne pouvons donc, avec Peltier, regarder la terre comme un conducteur isolé dans l'espace, chargé d'électricité résineuse, et soumis seulement aux influences accidentelles d'accumulations passagères d'électricité dans les nuages ou dans l'air qui l'entoure; mais nous sommes obligés de supposer qu'il y a toujours, et *essentiellement* dans les parties supérieures des régions atmosphériques, une distribution d'électricité produite par des décharges *disruptives* intérieures dues à la grande raréfaction de l'air. Cette couche électrique doit constituer à peu près le complément électro-polaire de toute l'électricité qui existe à la surface de la terre et dans les couches inférieures de l'atmosphère; en d'autres termes, la quantité totale d'électricité reconnue comme excès de l'électricité positive sur l'électricité négative, ou de l'électrité négative sur l'électricité positive, est à peu près nulle pour une grande portion de l'atmosphère et pour la portion de la surface terrestre qui se trouve au-dessous d'elle. La propriété de non-résistance à la force électrique que possède l'air interplanétaire très-raréfié étant bien comprise, nous pouvons regarder notre terre, son atmosphère et le milieu qui l'entoure, comme l'armature interne, la plaque diélectrique (remplisssant le rôle du verre) et l'armature externe d'une grande bouteille de Leyde chargée d'électricité négative; si même

nous négligions de considérer la possibilité de la formation d'amas d'électricité dans l'épaisseur de la substance diélectrique, nous arriverions à une idée exacte des manifestations électriques constatées à n'importe quelle époque et en n'importe quel lieu à la surface de la terre. En réalité, toute espèce de collecteur ou de système servant à recueillir l'électricité atmosphérique terrestre naturelle ou produite par influence, donne un effet simplement proportionnel à l'électrisation de la surface terrestre au moment de l'observation et à l'endroit où elle se fait.

Les deux procédés que l'orateur a mis sous les yeux de l'auditoire pour recueillir l'électricité, soit au moyen d'une flamme, soit au moyen d'un filet d'eau, ne donnent en définitive, pour parler le langage de la théorie mathématique de l'électricité, que le *potentiel électrique* de l'air au point occupé par la flamme ou par la portion du filet d'eau qui se réduit en gouttes. Si l'on opère dans une plaine ouverte et si l'on prend soin d'éliminer toute perturbation due à la présence sur le sol de l'électromètre lui-même ou de l'observateur, l'effet mesuré, exprimé en unités absolues d'électricité statique et divisé par la hauteur du point étudié au-dessus du sol, peut (d'après un ancien théorème de Coulomb corrigé par Laplace) être transformé en une expression indiquant en unités absolues la quantité d'électricité statique contenue sur l'unité de surface de la partie de la surface terrestre considérée à un instant donné. Il suffit pour cela de diviser ce premier nombre par quatre fois le nombre qui exprime le rapport entre la circonférence d'un cercle quelconque et son diamètre. La théorie mathématique tranche toute difficulté en expliquant les vues les plus variées et en apparence les plus contradictoires exposées par les différents auteurs, et les explications que les différents observateurs ont données de leurs appareils de mesure. Dans l'état actuel de la science électrique, la manière la plus convenable et la plus intelligible d'exprimer

le résultat d'une observation d'électricité atmosphérique terrestre, en mesures absolues, consiste à indiquer le nombre d'éléments d'une pile galvanique constante, nécessaires pour produire la même différence de charge que celle qui existe entre la terre et un point de l'air à une hauteur déterminée au-dessus d'une surface plane et ouverte prise sur le sol. Des observations faites avec l'électromètre portatif ont donné, par un beau temps ordinaire, dans l'île d'Arran, sur un rivage ouvert et plan, des nombres variant de 200 à 400 éléments de Daniell, pour différence de charge entre la terre et la flamme placée à une hauteur de neuf pouces au-dessus du sol. Par suite, l'intensité de la force électrique prise perpendiculairement à la surface de la terre a dû croître de 22 à 44 éléments de Daniell par pied d'air. Par un beau temps, la brise soufflant de l'est au nord-est, on a souvent trouvé des intensités de six à dix fois plus grandes.

Même pendant le beau temps, l'intensité de la force électrique dans les couches d'air voisines de la surface de la terre change continuellement. L'orateur en a souvent fait l'observation, surtout par des temps calmes ou pendant qu'une brise légère soufflait de l'est; dans ces circonstances, la force électrique variait depuis 40 éléments de Daniell par pied jusqu'à trois ou quatre fois ce nombre, dans l'espace de quelques minutes, et retombait tout aussi vite à des valeurs inférieures. Plus souvent encore il a observé des variations de 30 à 40 et de 40 à 30, se produisant dans des périodes incertaines d'environ deux minutes. Ces variations graduelles ne peuvent être produites que par des masses d'air ou par des nuages électrisés passant au-dessus du lieu de l'observation. De plus, on sait que pendant des orages accompagnés de pluie, de grêle ou de neige, il se manifeste souvent très-soudainement de grandes variations dans les effets électriques des couches d'air qui rasent le sol. Ces variations proviennent certainement en partie de

mouvements de masses d'air ou de nuages électrisés, comme celles que l'on constate par le beau temps; quelquefois la chute d'une pluie chargée d'électricité vitreuse ou résineuse laisse un vide correspondant dans l'air ou dans le nuage d'où elle tombe; quelquefois encore ces variations sont dues à des décharges disruptives (des éclairs) qui éclatent entre les masses d'air, ou de nuages, ou entre celles-ci et la terre. La considération de ces divers phénomènes a suggéré les questions suivantes et les modes d'observation nécessaires pour y répondre.

Question I. — Comment l'électricité est-elle distribuée dans les différentes couches de l'atmosphère jusqu'à une hauteur de 5 ou 6 milles au-dessus de la surface de la terre par un beau temps ordinaire? Cette question peut être résolue par des observations électriques faites simultanément dans des ballons placés aux différentes hauteurs et sur la surface de la terre.

Question II. — L'électrisation de l'air qui rase la surface de la terre, ou de l'air qui se trouve jusqu'à une hauteur d'une centaine de pieds au-dessus du sol, exerce-t-elle une influence sensible sur l'effet électrique observé? et s'il en est ainsi, comment cet effet électrique varie-t-il avec le temps, avec l'heure du jour ou l'époque de l'année?

La première partie de cette question a été résolue affirmativement, d'abord pour de grandes masses d'air situées à une hauteur de quelques yards au-dessus de la surface de la terre, par des observations faites simultanément dans une station voisine du niveau de la mer, dans l'île d'Arran, et dans plusieurs autres stations sur la côte et sur le sommet du Goatfell; ces stations étaient échelonnées sur une étendue de 6 milles. Plus tard, on constata par des expériences simultanées faites à une fenêtre de la salle de physique et sur la tour du collége de l'Université de Glasgow, que l'influence de l'air, à une hauteur de cent pieds au-

dessus du sol, était sensible aux deux stations et souvent plus grande à la station inférieure. Ainsi, par exemple, quand le temps était instable, l'électrisation de la surface extérieure du mur de la salle de lecture, environ à vingt pieds au-dessus du sol et dans l'intérieur d'un rectangle de bâtiments, était positive, tandis que l'électrisation superficielle des murs de la tour, à environ soixante-dix pieds au-dessus, était souvent négative ou presque nulle; et quelquefois ce fait se présentait quand l'électrisation positive des faces du bâtiment à la station inférieure égalait en quantité l'électrisation négative que l'on constate par un beau temps ordinaire. Cet état de choses ne pouvait exister qu'en vertu d'une électrisation négative de l'air ambiant, produisant par induction une électrisation positive sur le sol et sur les faces du bâtiment, mais une électrisation insuffisante pour contre-balancer l'influence exercée sur les parties supérieures de la tour par des masses d'air positives plus éloignées.

Pour résoudre la seconde partie de cette question, il faudrait faire une longue série de ces expériences simultanées, non-seulement en ville, mais dans des situations variées en plaine, et dans des contrées montagneuses, sur les côtes de la mer aussi bien que dans l'intérieur des terres, et cela dans les diverses régions de notre globe.

Question III. — Les particules de pluie, de grêle et de neige possèdent-elles des charges absolues d'électricité en tombant à travers les couches d'air? S'il en est ainsi, sont-elles positives ou négatives, et comment varie leur intensité dans les différentes conditions de lieu et de temps? Divers observateurs ont essayé, mais sans succès jusqu'aujourd'hui, de résoudre cette question. Ainsi, à Kew, on a essayé dans ce but, il y a déjà quelques années, un *électro-pluviomètre*. En se servant d'un vase suffisamment isolé pour recueillir les particules après leur chute, on est

certain d'obtenir facilement une réponse décisive pour ce qui concerne la grêle et la neige. Il n'en est pas de même pour la pluie. Lorsque le vase collecteur est exposé librement à la pluie, les gouttes d'eau qui tombent sur le bord du vase rejaillissent et produisent ainsi des effets d'induction. Un effet d'induction inverse se produit lorsque le vase est garanti par des murs ou par des écrans; une partie des gouttes d'eau qui tombent sur ces écrans se projettent dans le vase. Ces effets d'induction rendent plus difficile la détermination de la qualité électrique de la pluie; mais l'auteur espère, par des moyens convenables, éviter ces influences et arriver à des résultats certains.

Il eût été plus satisfaisant de pouvoir terminer un discours sur l'électricité atmosphérique autrement que par des questions, mais aucune autre espèce de conclusion n'eût été aussi conforme à l'état actuel de la science.

Le discours de l'orateur était accompagné d'expériences; un rayon lumineux, fourni par une lampe électrique, tombait sur le miroir de l'électromètre à miroir, qui le réfléchissait et le renvoyait sur un écran blanc où on mesurait son déplacement à l'aide d'une échelle divisée. Pour expliquer le principe du collecteur à gouttes d'eau, on faisait écouler d'un vase isolé renfermant de l'eau et de l'air comprimé, un jet d'eau qui sortait par un tuyau très-fin et tombait dans un vase isolé placé sur le plancher. Ce vase était en communication avec l'électrode qui sert à charger l'électromètre à miroir; on a constaté dans cette expérience que l'électrisation négative allait en croissant quand on plaçait des corps électrisés positivement dans le voisinage de l'orifice du tuyau. Si la même expérience était faite dans l'air libre par un beau temps ordinaire, au lieu d'être faite sous un toit et entre les murs de la salle de lecture, on observerait le même effet sans la présence d'aucun corps électrisé positivement. Le vase qui fournissait le jet d'eau fut ensuite isolé; les autres circonstances restant les mêmes, ce vase

prenait rapidement une charge d'électricité positive assez notable, et les gouttes cessaient de communiquer de l'électricité au vase dans lequel elles tombaient.

On montrait l'influence des masses d'air électrisées en portant l'électromètre portatif avec sa mèche allumée dans différentes parties de la salle; des lampes isolées, à esprit-de-vin, brûlaient des deux côtés de l'électromètre et communiquaient avec les conducteurs positifs et négatifs d'une machine électrique. Le professeur observait les indications de l'électromètre portatif; mais les charges d'électricité ainsi mesurées étaient vues par l'auditoire par les déplacements de l'image lumineuse sur l'échelle divisée : à cet effet, l'électromètre à miroir était constamment relié à l'électromètre portatif à l'aide d'un long fil métallique. On trouva ainsi que quand la mèche allumée était placée d'un côté d'une surface déterminée d'une couche d'air, la charge indiquée était positive, et qu'elle était négative de l'autre côté.

Le collecteur à gouttes d'eau construit pour l'appareil enregistreur destiné à servir à Kew a été préalablement placé sur le toit de *Royal Institution*, et un fil isolé (le fil conducteur de Beccaria) le mettait en communication avec l'électromètre à miroir placé sur une table de la salle de lecture. La force électrique de l'air au-dessus du toit fut examinée de temps en temps pendant la durée de la lecture; elle fut d'abord trouvée faiblement positive, de même qu'elle l'avait été pendant les quelques jours précédents (cet état électrique correspondait à une faible électrisation négative de la surface terrestre ou plutôt des toits des maisons voisines). Cet état électrique se présente assez fréquemment pendant les jours de pluies battantes, suivies d'intervalles de beau temps et de pluie légère. L'électricité naturelle fut de nouveau observée vers la fin de la séance à l'aide de l'électromètre à miroir; au lieu de la charge légèrement positive qu'on avait observée en premier lieu, on trouva une

charge fortement positive trois ou quatre fois plus intense. A cette occasion, le professeur cita (1) une réponse faite par le prieur Ceca à une question que Beccaria lui avait posée « concernant l'état électrique pendant que le temps s'éclaircit. » « Si, quand la pluie a cessé (me dit le prieur), vous obtenez une électricité fortement *excessive* (2), c'est un signe que le temps continuera à être beau pendant quelques jours; si l'électricité est seulement faible, c'est un signe que le beau temps ne durera pas plus d'un jour entier et qu'il deviendra de nouveau nébuleux s'il ne tourne pas de nouveau à la pluie. » Le climat de notre contrée est très différent de celui du Piémont, où Beccaria et son ami ont fait leurs observations, et cependant leur règle, fondée sur « *l'électricité du temps qui s'éclaircit*, » a souvent été confirmée par le professeur. Il fit remarquer à cette occasion que bien qu'il plût encore au commencement de la séance, les indications électriques qu'on avait observées donnaient de belles promesses pour le restant de la soirée, et peut-être pour une plus longue période de temps (3). On ne saurait douter que les indications électriques suffisamment étudiées ne puissent augmenter considérablement nos moyens de pronostiquer le temps; et le professeur exprime l'espoir de voir l'électromètre atmosphérique, généralement adopté, devenir le baromètre le plus ordinaire et le plus convenable.

L'orateur ne voulut pas terminer son discours sans se défendre de l'accusation d'avoir supposé l'existence de deux fluides, parce que, dans son discours, il a fréquemment parlé de l'électricité vitrée et de l'électricité résineuse. La

---

(1) De la première lettre de Beccaria « sur l'électricité atmosphérique terrestre pendant un temps serein. » (*Carzegna di Mondovi*, may 16, 1775.)

(2) Vitrée ou positive.

(3) A la fin du meeting la pluie avait effectivement cessé; le temps continua à rester beau le reste de la nuit, et les trois ou quatre jours suivants furent des plus beaux de la saison.

découverte importante que fit Dufay de deux modes ou de deux qualités de l'électrisation conduisit ses successeurs à admettre trop facilement son hypothèse de deux fluides électriques distincts. Franklin, OEpinus et Cavendish, par leur hypothèse d'un seul fluide, ouvrirent la voie qui devait conduire à une appréciation plus juste de l'*unité* de nature du phénomène électrique. Beccaria, avec ses « atmosphères électriques, » s'efforça, mais un peu vaguement, d'entrer plus en avant dans la connaissance de la manière d'agir de la force électrique; mais ses vues trouvèrent peu de crédit, et c'est à peine si elles donnèrent naissance à quelques recherches ou quelques méditations sérieuses. Le XVIIIe siècle créa une école scientifique pour lui-même; à la place de l'adage naturel des premiers chefs d'école : « La matière ne peut agir là où elle n'est pas, » on substitua le plus fantastique des paradoxes : *Le contact n'existe pas*. La théorie de Boscovich fut la ruine de l'école des sciences naturelles du XVIIIe siècle. Cette idée étrange s'enracina profondément et donna naissance à un arbre stérile épuisant le sol et ombrageant tout le champ des recherches moléculaires sur lequel tant de travaux inutiles furent accomplis par les grands mathématiciens du commencement de notre XIXe siècle. Si la théorie de Boscovich n'embarrasse plus la science, nous le devons à un vrai physicien qui a cherché plus de lumière pour tracer l'histoire de la force électrique.

La découverte de l'induction électrostatique de M. Faraday influe maintenant sur toutes les parties de la physique et constitue une époque dans la science. Si nous ne pouvons regarder plus longtemps les fluides électriques et magnétiques repoussant ou attirant à distance comme des réalités, nous pouvons maintenant aussi regarder comme une chose du passé cette croyance en des atomes et des vides, croyance contre laquelle Leibnitz avait déjà protesté si vivement dans sa célèbre correspondance avec le docteur Samuel Clarke.

Nous regardons maintenant l'espace comme rempli. Nous savons que la lumière se propage comme le son, par pression et par mouvement. Nous savons qu'il n'y a pas de matière calorique; que des mouvements imperceptibles produisent les dilatations indiquées par le mercure et excitent en nous la sensation de la chaleur; que le feu n'est pas contenu dans le charbon, pas plus que dans cette bouteille de Leyde ou dans cette balance; il y a dans chacun de ces objets *un feu potentiel*. Si la force électrique dépend d'une action résidant dans la surface et résultant d'une tension intérieure, nous pouvons concevoir que l'électricité elle-même doit être comprise, non comme un accident, mais comme une essence de la matière. Quelle que soit la nature de l'électricité, il paraît entièrement sûr que l'électricité en mouvement est de la *chaleur*, et qu'un alignement déterminé des axes de révolution dans ce mouvement est le *magnétisme*. Les expériences magnéto-optiques de Faraday nous prouvent que c'est là non une hypothèse, mais une conclusion démontrée (1). Ainsi un boulet lancé garde son premier mouvement; le gyroscope de Foucault détermine l'axe du mouvement sensible de la terre, et l'aiguille aimantée montre que les mouvements rotatoires plus subtils de la matière terrestre, que nous appelons *magnétisme terrestre*, sont dus à la seule et même action dynamique.

On se demande souvent si nous devons nous arrêter aux faits et aux phénomènes et abandonner tout espoir de pénétrer le mystère qui environne la nature intime de la matière. C'est là une question qui doit être résolue par les métaphysiciens; elle ne rentre pas dans le domaine de la physique. Mais il semblerait que la marche merveilleuse des découvertes, marche dont on ne trouve pas la pareille dans l'histoire de la science expérimentale et que nous

(1) Voir *Dynamical Illustrations of the magnetic and the helicoidal rotatory effects of transparent bodies on polarized light*, par le professeur W. Thom[son] (*Proceedings of the Royal Society*, 12 juin 1856).

avons vue ressortir pendant ces dernières années, d'une foule d'expériences faites dans cette salle, doivent nous amener à un état de connaissances tel, que les lois de la nature inorganique seront comprises, en ce sens que nous trouverons que chaque *chose* est reliée essentiellement à toutes les autres, et, dans cette unité de plan se manifestant dans l'exécution indéfiniment variée, nous reconnaîtrons le résultat universellement manifesté d'une sagesse créatrice.

ADDITION.

M. Balfour Stewart, Directeur de l'Observatoire météorologique de Kew, a, depuis le commencement de l'année 1861, fait fonctionner l'électromètre atmosphérique enregistreur avec le collecteur à gouttes d'eau décrit dans l'extrait précédent. Les courbes de la *Pl. II* ont été obtenues au moyen de cet appareil.

Les diagrammes indiquent les variations de la force électrique de l'atmosphère enregistrées photographiquement par l'électromètre à cercle divisé de l'Observatoire de Kew, pour quatre jours successifs à partir du 28 avril 1861. Le papier sensible se mouvait verticalement au moyen d'un mouvement d'horlogerie, pendant qu'un point lumineux (l'image d'une portion d'une flamme de gaz réfléchie par le miroir de l'électromètre à cercle divisé), se déplaçant horizontalement, traçait une courbe photographique en changeant continuellement de position avec les variations de la force électrique de l'atmosphère. La ligne des heures indiquant la position qu'occuperait l'image lumineuse si la force électrique était nulle, est produite par la même source de lumière réfléchie par un miroir fixe attaché à la boîte de l'électromètre. La même bande de papier sert ordinairement, pour cause d'économie, à recevoir les courbes enregistrées pendant deux jours consécutifs.

Ainsi la distance de l'image lumineuse à la ligne des

heures, soit au-dessus, soit au-dessous, indique, et l'action photochimique enregistre, pour chaque instant de la journée, la puissance électrique positive ou négative de l'atmosphère au point où le filet d'eau qui tombe du vase isolé se réduit en gouttes.

MÉMOIRE SUR LES SULFURES;

PAR M. J. PELOUZE.

PREMIÈRE PARTIE.

DE L'ACTION DES SULFURES SOLUBLES SUR LES SELS DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE.

L'action des sulfures solubles sur les sels de chaux et de magnésie a été à peine examinée; cependant les sulfures alcalins peuvent être placés parmi les réactifs les plus précieux, et les combinaisons calcaires et magnésiennes méritent le plus grand intérêt, soit par leur abondance dans la nature, soit par leurs nombreux usages.

On admet généralement que le sulfhydrate et le bisulfhydrate d'ammoniaque ne forment pas de précipités dans les sels de chaux et de magnésie : cela est vrai, mais, par une extension qui n'est pas basée sur l'expérience, on a attribué les mêmes propriétés négatives aux sulfures de sodium et de potassium. Tous les Traités de Chimie, se répétant les uns les autres, ont propagé cette erreur; car c'en est une, comme on va le voir.

Le sulfure qui a servi principalement à mes expériences est celui de sodium ; mais le sulfure de potassium fournit des résultats semblables.

On prépare le monosulfure de sodium pur et complétement exempt de soude libre, ce qui est nécessaire pour la netteté des réactions dont il s'agit, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la lessive des savonniers.

Les cristaux qui se forment sont égouttés, redissous dans l'eau distillée, soumis à une nouvelle cristallisation, puis à un dernier lavage. Ils sont alors incolores et parfaitement purs.

Une partie de chlorure de calcium ou d'acétate de chaux dissoute dans 600 parties d'eau, forme avec le sulfure de sodium un précipité blanc très-apparent. On peut élever davantage la proportion d'eau et constater encore, surtout à l'aide de l'ébullition du mélange, la formation d'un précipité. Une dissolution de sulfate de chaux produit elle-même un trouble très-apparent avec les sulfures alcalins.

Si l'on emploie un excès de sel de chaux, le précipité ne se forme pas, ou n'apparaît un instant que pour se redissoudre, quel que soit d'ailleurs le degré de concentration de la solution calcaire. Cette circonstance explique, jusqu'à un certain point, l'erreur des chimistes qui ont dit d'une manière absolue que les sulfures ne forment pas de précipité dans les sels calcaires.

En voyant apparaître un précipité par le mélange au sein de l'eau d'un sulfure alcalin et d'un sel de chaux, j'ai cru d'abord avoir obtenu par double échange le sulfure de calcium, mais l'examen du précipité m'a fait voir qu'il n'était autre chose que de l'hydrate de chaux.

Lorsqu'une dissolution concentrée de chlorure de calcium, d'acétate de chaux, etc., est mêlée à un excès de sulfure de sodium, on voit se former un précipité blanc très-abondant, et, si on filtre la liqueur, l'oxalate d'ammoniaque y produit à peine un léger trouble. On trouve, au contraire, plus de chaux dans les eaux de lavage; et il arrive bientôt un moment où le dépôt est complétement débarrassé de l'excès de sulfure de sodium qui l'accompagnait; on peut alors constater qu'il est formé seulement de chaux hydratée.

Quant à la dissolution qui surnage le précipité formé dans le sel calcaire par le sulfure de sodium, et dans la-

quelle on ne retrouve plus de chaux, elle est formée de sulfhydrate de sulfure de sodium. Elle fait une vive effervescence avec le chlorure de manganèse qui en dégage une quantité considérable d'acide sulfhydrique, en même temps qu'il se forme un abondant précipité de sulfure de manganèse.

Cette propriété est éminemment caractéristique pour les sulfhydrates de sulfures ou bisulfhydrates alcalins.

Il résulte de ce qui précède que les dissolutions de sels de chaux soumises à l'action des monosulfures solubles se décomposent en hydrate de chaux et en bisulfhydrate, ou en sulfhydrate de sulfure alcalin.

Cette curieuse réaction est représentée par l'équation suivante :

$$CaO, A + 2NaS + 2HO = CaO, HO + NaO, A + NaS, HS.$$

Sels de magnésie. — Les sels de magnésie en dissolution faible ou concentrée sont entièrement décomposés par un excès de sulfure de sodium ou de potassium; le précipité disparaît entièrement dans un excès de sel magnésien.

Le chlorure de magnésium anhydre, pur et cristallisé, dissous dans 6000 fois son poids d'eau, se trouble immédiatement et d'une manière très-apparente, quand on y mêle une dissolution de sulfure de sodium.

La réaction est la même que pour la chaux, mais plus nette et plus complète; car la première de ces bases est sensiblement soluble dans l'eau, tandis que la seconde ne s'y dissout pas. La dissolution contient toujours du sulfhydrate de sulfure de sodium, avec un plus ou moins grand excès de monosulfure de sodium.

Le mélange d'hydrate de chaux ou de magnésie et de sulfhydrate de sulfure peut être porté à l'ébullition et y être longtemps maintenu, sans que la liqueur cesse de donner les réactions de ce dernier composé.

J'ai eu occasion de constater que les solutions aqueuses

de sulfhydrates de sulfures alcalins résistent beaucoup mieux et beaucoup plus longtemps à l'ébullition qu'on ne le croit généralement; cependant à la longue la chaleur les transforme en monosulfures.

Il est curieux de rencontrer dans le même milieu et à une température de 100 degrés un oxyde libre, et particulièrement la chaux qui est une base énergique, avec un sel acide.

L'équation qui rend compte de la réaction des sulfures alcalins sur les sels de magnésie est semblable à celle dont il a été question pour les sels de chaux; elle peut s'exprimer ainsi :

$$MgO, A + 2NaS + 2HO = MgOHO + NaO, A + NaS, HS.$$

Les sulfhydrates de sulfures de sodium et de potassium ne décomposent pas à froid les dissolutions calcaires et magnésiennes; mais à l'ébullition ils y forment un précipité dû à leur transformation en monosulfures.

Le sulfhydrate et le bisulfhydrate d'ammoniaque sont sans action, soit à froid, soit à chaud, sur les sels calcaires et magnésiens. L'ébullition chasse rapidement de ce mélange la totalité des sels ammoniacaux, sans qu'on remarque la formation d'aucun précipité.

Sels d'alumine et de glucine. — Les sulfures produisent dans ces sels un dégagement immédiat d'acide sulfhydrique et un dépôt d'alumine et de glucine hydratées. Ce dégagement est aussi vif qu'avec l'acide chlorhydrique et les sulfures alcalins.

Si les sels d'alumine et de glucine sont en excès, il ne reste plus en dissolution que des traces d'hydrogène sulfuré.

Pour produire un hydrosulfate de sulfure alcalin, il faut verser peu à peu la dissolution du sel d'alumine dans un grand excès de sulfure. L'hydrogène sulfuré est retenu par l'excès de sulfure de la même manière que si on avait employé directement un acide.

Ces dernières réactions sont d'ailleurs parfaitement connues des chimistes.

DEUXIÈME PARTIE.

SULFURES ET SULFHYDRATES DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Sulfure de calcium. — Le sulfure de calcium, ainsi qu'on l'a vu précédemment, ne peut être obtenu par précipitation. On le prépare, au contraire, avec facilité, en décomposant le plâtre par le charbon. C'est par ce procédé qu'a été obtenu le sulfure de calcium dont il va être question.

D'après les expériences de H. Rose, qui datent de vingt-cinq ans, l'eau décompose le sulfure de calcium (*Journal de Pharmacie,* t. II, p. 93, année 1842).

H. Rose n'a pas mentionné dans son Mémoire si l'action de l'eau sur le sulfure de calcium s'exerce plus ou moins rapidement : il n'a pas fait connaître non plus la mesure de cette action.

M. Gossage et M. Scheurer-Kestner considèrent le sulfure de calcium comme étant à peu près complétement insoluble dans l'eau. D'après ce dernier chimiste, il ne faudrait pas moins de 12500 parties d'eau froide pour dissoudre une seule partie de sulfure de calcium.

J'ai répété ces expériences et j'ai obtenu des nombres qui indiquent, en effet, une action dissolvante très-faible. Ainsi, après quelques minutes d'agitation avec un grand excès de sulfure, 1 litre d'eau me donnait, en général, de 300 à 500 milligrammes de résidu ; ces nombres, quoique beaucoup plus forts que ceux de M. Scheurer-Kestner, me laissaient d'accord avec lui quant à la très-petite proportion des matières enlevées au sulfure de calcium par l'eau froide; mais je reconnus bientôt que l'action dont il s'agit devient plus énergique avec le temps, et qu'elle le devient surtout dans des proportions plus notables sous l'influence de la chaleur. Je reconnus également l'exactitude des observa-

tions de Henry Rose qui établissent que l'eau ne dissout pas le sulfure de calcium, mais qu'elle le décompose en produisant de la chaux et du sulfhydrate de sulfure de calcium.

Lorsqu'on maintient pendant quelques heures en ébullition dans un matras de verre à long col un mélange de 20 à 25 grammes de sulfure de calcium et de 200 à 300 centimètres cubes d'eau, on observe un dégagement d'acide sulfhydrique très-sensible à son odeur et surtout par le noircissement d'un papier imprégné d'un sel de plomb, de cuivre ou d'argent.

La liqueur filtrée répand également l'odeur des sulfures, qui devient plus forte au contact d'un sel de manganèse. L'analyse y indique des quantités notables de sel de chaux; ces quantités peuvent s'élever à un ou même à plusieurs centièmes du poids de l'eau. La liqueur concentrée présente tous les caractères du sulfhydrate de sulfure de calcium, particulièrement celui de produire une vive effervescence avec les sels de manganèse. Quant au résidu qui a résisté à l'action de l'eau, il est formé, pour la plus grande partie, de sulfure de calcium non attaqué et d'une certaine quantité de chaux, car il rend caustique le carbonate de soude, quand on le mêle avec ce sel préalablement dissous, et qu'on maintient le mélange à 40 ou 50 degrés. La dissolution provenant de l'action de l'eau bouillante sur le sulfure de calcium se décompose peu à peu : cependant on peut la concentrer, mais, au moment où la matière vient à se dessécher, il s'en dégage une quantité considérable d'hydrogène sulfuré. Le résidu, lavé avec de petites quantités d'eau, ne contient plus de composé sulfuré; c'est de l'hydrate de chaux. Berzélius avait reconnu depuis longtemps que le sulfhydrate de sulfure de calcium ne peut exister à l'état solide, mais il croyait qu'il laissait nécessairement du monosulfure de calcium pour résidu.

L'action de l'eau froide sur le sulfure de calcium, à l'in-

tensité près qui est bien moindre, n'est pas différente de celle de l'eau bouillante.

Après un contact de plusieurs jours avec un excès de sulfure de calcium, 1 litre d'eau froide contient de 1 gramme à $1^{gr},500$ de sulfhydrate de sulfure et demande, pour être neutralisé, de 10 à 14 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. Les sels de plomb, d'argent et de cuivre y forment des précipités noirs. Les acides en dégagent de l'hydrogène sulfuré sans dépôt de soufre. Cette dissolution est parfaitement incolore; elle jaunit peu à peu au contact de l'air.

Le sulfhydrate de sulfure de calcium ne passe pas à l'état de sulfure par le contact de la chaux, même en excès très-considérable. Ainsi, lorsqu'on introduit de l'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux, dès les premiers instants la liqueur filtrée contient toute la chaux qu'elle a dissoute à l'état de sulfhydrate de sulfure, et le précipité, lavé à l'eau chaude ou froide, ne présente aucune trace de monosulfure de calcium : c'est de l'hydrate de chaux pur. L'hydrogène sulfuré cesse d'agir sur le lait de chaux lorsque la dissolution filtrée contient environ 70 grammes par litre de sulfhydrate de sulfure de calcium. Berzélius avait observé qu'à un certain degré de saturation, l'absorption du gaz sulfhydrique s'arrêtait, même en présence d'un excès d'hydrate de chaux. Ce moyen est le meilleur et le plus sûr pour obtenir une dissolution pure de sulfhydrate de sulfure de calcium.

Si on reçoit dans de l'eau de chaux de l'hydrogène sulfuré, c'est encore de l'hydrosulfate de sulfure qui prend naissance, et il ne s'y forme aucun précipité. Ce qui prouve une fois de plus ce que j'avance, c'est qu'une dissolution de sucrate de chaux produit encore, avec l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate de sulfure qu'on peut obtenir directement dans un grand état de concentration.

Enfin, la chaux éteinte, à laquelle on a fait absorber de

l'hydrogène sulfuré, cède à l'eau du sulfhydrate de sulfure, et la chaux en excès n'est pas sulfurée.

Le carbonate de chaux mêlé avec de l'eau est attaqué, quoique très-lentement et en faible proportion, par l'hydrogène sulfuré. La dissolution filtrée contient, même après avoir été portée à l'ébullition, des quantités sensibles d'un sel de chaux qui est sans doute encore du sulfhydrate de sulfure.

Le sulfure de calcium provenant de la calcination du plâtre avec le charbon et le marc de soude, délayés dans l'eau et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, fournissent facilement des dissolutions de sulfhydrate de sulfure de calcium.

Sulfure de magnésium. — Il est, comme celui de calcium, mal connu.

D'après Berthier, on peut l'obtenir en chauffant fortement le sulfate de magnésie dans un creuset brasqué. Si le charbon est en excès et mêlé au sulfate, il ne se produit pas de sulfure : le soufre se dégage et il ne reste que de la magnésie.

M. Fremy a fait connaître, en 1853, une méthode plus sûre et beaucoup plus facile pour obtenir le sulfure de magnésium par voie sèche. Elle consiste à faire passer la vapeur de sulfure de carbone sur la magnésie chauffée au rouge. Notre honorable confrère a remarqué que ce sulfure n'est pas volatil, qu'il est légèrement soluble dans l'eau, qui le décompose ensuite, mais plus lentement que les sulfures de silicium, de bore et d'aluminium.

D'après Berzélius, la meilleure manière de se procurer le sulfure de magnésium par la voie humide consiste à délayer l'hydrate magnésique dans l'eau, et à y faire passer du gaz sulfhydrique jusqu'à ce qu'une quantité considérable de l'hydrate ait disparu. On filtre la dissolution et on la fait bouillir; l'hydrogène sulfuré non décomposé se dé-

gage, et il se précipite une masse blanche gélatineuse qui est le sulfure magnésique.

J'ai répété cette expérience et me suis assuré :

1° Que l'hydrate de magnésie délayé dans l'eau se dissout dans l'acide sulfhydrique, en produisant du sulfhydrate de sulfure de magnésium;

2° Que la dissolution de ce sel se décompose rapidement par l'ébullition en hydrogène sulfuré qui se dégage et en hydrate de magnésie qui se précipite; on ne retrouve aucune trace de soufre ni de sulfure, soit dans la liqueur, soit dans le précipité, ce qu'explique la facile et rapide décomposition du sulfhydrate de sulfure de magnésium. La magnésie ne forme donc pas de monosulfure; elle se comporte absolument comme la chaux en présence de l'eau et de l'acide sulfhydrique.

Il me semble bien établi par les expériences que je viens de rapporter que le sulfure de calcium, quoique très-lentement et très-difficilement attaquable par l'eau, ne peut exister en dissolution dans ce liquide, qu'il s'y décompose, équivalent contre équivalent, en chaux libre et en sulfhydrate de sulfure de calcium. Il en est de même du sulfure de magnésium.

Ces réactions remarquables expliquent comment les sulfures alcalins, au lieu de former des précipités de sulfures terreux, dans les sels de chaux et de magnésie, en séparent les bases à l'état de liberté.

Une autre conséquence des expériences dont il vient d'être question, c'est que les procédés indiqués dans les Traités de Chimie comme propres à la préparation par voie humide des monosulfures de calcium et de magnésium ne fournissent que des mélanges d'hydrosulfates de sulfure et de chaux ou de magnésie, quelles que soient les proportions des matières mises en réaction.

J'aurai occasion de revenir sur ce sujet dans un prochain

Mémoire sur la théorie de la formation de la soude artificielle et sur la nature du marc de soude.

PRISME POLARISATEUR
DE
MM. HARTNACK ET PRAZMOWSKI.

Le prisme de Nicol possède des qualités précieuses, qui en font assurément le meilleur des appareils polarisateurs actuellement connus, soit qu'on l'emploie comme analyseur ou comme polariseur. Formé d'une matière parfaitement incolore, il transmet la lumière sans en altérer la couleur, sans en disperser les rayons, et aussi sans l'affaiblir notablement par les deux réflexions partielles qu'elle subit sur les faces d'entrée et de sortie.

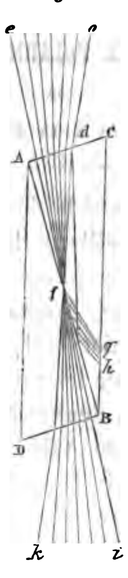
Une étude attentive de la marche des rayons dans cet appareil y fait cependant reconnaître quelques inconvénients assez grands. Ces inconvénients, que nous croyons avoir réussi à faire disparaître, comme on le verra ci-après, résident premièrement dans la direction suivant laquelle on a coutume de pratiquer la coupe du cristal; deuxièmement dans la nature de la substance employée jusqu'ici pour réunir ensuite les deux parties.

On sait, en effet, que le prisme de Nicol n'est autre chose qu'un parallélipipède de spath d'Islande, dont la longueur égale 3,7 fois son épaisseur (*fig.* 1). Ce parallélipipède est scié en deux, suivant la diagonale AB, qui joint les sommets de ses angles obtus. Les plans de section soigneusement polis sont ensuite recollés avec du baume du Canada. Or, l'indice de réfraction de cette résine (1,549) est intermédiaire entre l'indice ordinaire du spath (1,658) et le minimum de son indice extraordinaire (1,483).

L'angle limite pour le rayon ordinaire sur le baume du

... 69°,5, tout rayon réfracté ordinairement ... un angle plus oblique subit la réflexion ...

Fig. 1.



Soit le rayon *od* qui pénètre obliquement à la face AC. Il subira en *d* une réfraction qui lui fait prendre la direction *df*. Supposons qu'il forme avec le plan de section AB un angle de 20°,5 ; ce rayon limitera le champ privé des rayons ordinaires, puisque tous rayons de cette espèce arrivant sous un angle plus considérable subiraient sur la couche du baume une réflexion totale. Ainsi, tous les rayons compris entre les directions extrêmes *od* et A*e*, réfractés ordinairement dans le spath, seront réfléchis en *e* et formeront un cône lumineux *heg* qui se perdra sur la face noircie CB. Au contraire, les rayons extraordinaires, à cause de leur indice inférieur à celui du baume, seront transmis à travers la substance collante et viendront s'épanouir à la sortie dans l'espace ombré *ik*. Cependant ce n'est pas le

plan de la coupe qui limite le champ du côté *Ae*. Le rayon extraordinaire, à mesure qu'il s'approche de ce plan, fait avec l'axe principal du système cristallin du spath des angles de plus en plus grands; son indice diminue, il est vrai, mais n'atteint jamais une valeur assez petite pour traverser sous toute incidence la couche du baume. Sous des incidences suffisamment grandes, il subit à son tour une réflexion totale. C'est l'autre limite du champ du prisme. L'inégalité du pouvoir dispersif du baume et du spath fait avancer encore cette limite et rend le champ d'autant plus petit. Nous reviendrons encore après à cette question.

Comme l'indice du baume du Canada est très-peu inférieur à celui du spath pour le rayon ordinaire, et que l'angle limite pour ce rayon est de 69°,5, on est obligé de donner au prisme une grande longueur; on la fait, comme nous l'avons dit plus haut, égale à 3,7 fois le petit côté, et la longueur totale du prisme est représentée par la projection de la grande diagonale sur l'axe du prisme, soit 4 fois la longueur du petit côté.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé l'emploi de diverses substances agglutinantes, et notamment du baume de copahu, dont l'indice de réfraction est moindre, ce qui aurait permis de raccourcir le prisme. Mais on a toujours conservé jusqu'ici à la coupe du prisme la même direction; en sorte que les rayons extraordinaires subissaient la réflexion totale bien avant d'atteindre le plan de coupe, et que si le champ gagne en étendue du côté des rayons ordinaires, il perd bien davantage du côté des rayons extraordinaires. En somme, le champ perd en étendue.

D'où l'on voit que tant que la direction du plan de section par rapport à l'axe du cristal reste la même, il ne sert de rien de recourir à une substance collante autre que celle dont on fait actuellement usage. Avant d'insister davantage sur les effets de cette direction, il importe de considérer ce

qui résulte de l'obliquité des faces d'incidence et d'émergence du prisme par rapport à son axe et par rapport à la direction des rayons lumineux qui le traversent.

L'inspection de la *fig.* 1 fait voir que les rayons qui passent de l'air dans le spath du côté de la limite du champ A traversent presque normalement la face AC, et qu'à mesure qu'ils s'approchent de l'autre limite ils s'inclinent de plus en plus sur la face d'entrée ; le même phénomène se reproduit identiquement à l'émergence des rayons par la face opposée. Cet accroissement progressif de l'obliquité des rayons incidents produit une réflexion partielle croissante et un affaiblissement proportionnel de la lumière transmise ; d'où il résulte que le champ, très-lumineux vers l'un de ses bords, devient de plus en plus obscur à mesure qu'on s'approche de l'autre bord.

Cette obliquité des faces d'incidence et d'émergence donne lieu à un autre inconvénient bien plus grave encore. Le spath d'Islande est très-tendre ; il présente de grandes difficultés à l'opticien, qui cherche à donner à ses surfaces une forme parfaitement régulière. Le polissage fausse toujours les surfaces malgré tous les soins et toute l'habileté de l'ouvrier, et les légères déviations qu'on ne peut éviter influent d'autant plus sur la direction des rayons transmis, que les angles d'incidence sont plus considérables.

En effet, toutes les fois que les rayons forment après leur passage à travers le prisme une image réelle ou virtuelle, cette image est toujours confuse et mal définie ; mais c'est surtout lorsque l'image doit encore subir un grossissement que les défauts du travail entraînent de plus fâcheuses conséquences.

Ces considérations nous ont conduit à penser que la première chose à faire pour remédier aux inconvénients que nous signalons était de donner aux faces d'incidence et d'émergence une direction normale à l'axe du prisme. Cette direction permet aux rayons qui traversent le champ

en son milieu d'arriver à l'œil de l'observateur sans avoir subi aucune déviation; pour les rayons qui limitent le champ, elle réduit de moitié les angles d'incidence. Dans ces conditions, le choix d'une coupe plus convenable et l'application d'une meilleure matière collante devaient suffire pour donner au prisme polarisateur toutes les qualités désirables.

Plus l'indice de réfraction de la matière collante est petit, plus l'angle limite où s'opère la réflexion totale du rayon ordinaire est grand, et plus les dimensions du prisme peuvent être réduites. Mais si son indice a une valeur inférieure au minimum de l'indice extraordinaire, malgré le choix le plus convenable du plan de la coupe, c'est ce rayon à son tour qui subira dans une partie du champ une réflexion totale et qui se trouve arrêté au passage. De là, comme dans le prisme de construction ordinaire, une diminution de la grandeur angulaire du champ de vision. La substance adhésive qui conviendrait le mieux serait celle dont l'indice aurait la même valeur que l'indice extraordinaire dans la section perpendiculaire à l'axe. L'huile de lin, matière assez siccative pour se prêter à cet usage, possède précisément un indice (1,485) identique à celui du spath; elle permet donc une longueur moins considérable que celle qu'on est obligé de garder lorsqu'on emploie le baume du Canada, et d'obtenir en même temps le champ le plus étendu de 35 degrés. L'huile de pavot, qui a un indice inférieur, permet à la vérité de réduire davantage encore la longueur du prisme, mais elle réduit du même coup le champ à 28 degrés.

Maintenant nous pouvons nous poser les questions suivantes :

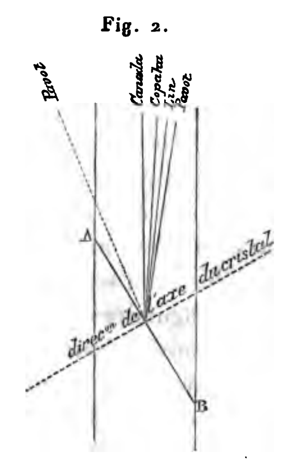
1° Quelle est la direction qu'il convient de donner au plan de coupe pour obtenir la grandeur du champ la plus avantageuse?

2° Quelle inclinaison faut-il donner aux faces d'entrée

et de sortie par rapport à ce plan, pour assurer la condition de l'incidence normale sur ces faces aux rayons qui correspondent au centre du champ?

Pour répondre facilement à ces questions, il est commode de considérer la marche des rayons dans l'intérieur du prisme. Divisons un parallélipipède de spath en deux parties, par le plan AB (*fig.* 2) perpendiculaire à l'axe principal du cristal.

Fig. 2.



Les droites obliques sur AB représentent les angles limites du rayon ordinaire pour les substances ci-après à l'aide desquelles les deux moitiés peuvent être réunies.

	Indice.	Angle limite.
Baume du Canada	1,549	69°,1
Baume de copahu........	1,507	65,3
Huile de lin	1,485	63,6
Huile de pavot.........	1,463	61,9

Pour les trois premières substances, même le rayon extraordinaire qui rase la couche AB ne subit pas de réflexion; c'est le plan AB qui forme l'autre limite du champ. Il n'en est pas de même pour l'huile de pavot : le rayon

extraordinaire se réfléchit déjà sous l'incidence 79°,9, représenté par une ligne ponctuée sur la *fig.* 2.

Voici quelle est, dans l'*intérieur du spath*, l'étendue du champ avec ces différentes substances :

Canada................	20°,9
Copahu................	24,7
Lin....................	26,4
Pavot..................	17,0

La position des faces d'incidence et d'émergence doit être telle, que les rayons qui limitent le champ des deux côtés soient également inclinés à ces faces, afin de présenter le champ symétriquement disposé par rapport à l'axe du prisme. Comme d'un côté le rayon limite, qui, passant dans l'air, se réfracte suivant l'indice ordinaire, tandis que de l'autre côté il se réfracte suivant l'indice extraordinaire, les faces d'incidence et d'émergence ne sauraient être perpendiculaires à la droite qui partagera en deux le champ dans l'intérieur du prisme. Ces faces auront une moindre inclinaison du côté du rayon ordinaire que du côté opposé.

Dans le calcul de cette inclinaison il y a une considération que nous ne devons pas omettre de signaler : c'est que le pouvoir dispersif du spath pour le rayon extraordinaire est supérieur à celui des huiles grasses, et que leurs indices relatifs diminuent en allant du rouge au violet. Aux environs de la limite du champ les rayons bleus et violets traversent encore la couche d'huile, et les rouges sont déjà arrêtés. Le champ se termine de ce côté par une bande violette assez large qui l'assombrit sur une certaine étendue. Il est donc nécessaire de ménager de ce côté une plus grande portion du champ, afin de n'employer que la partie qui est la plus uniformément éclairée.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes arrêtés aux angles qui suivent, en admettant que la coupe du cristal est faite perpendiculairement à l'axe principal du spath,

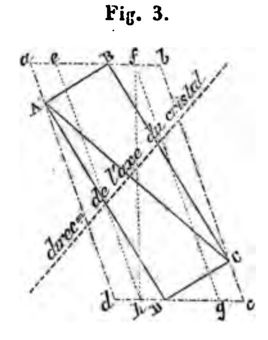
qui assure, suivant ce qui précède, le maximum absolu à l'étendue angulaire du champ avec les substances collantes dont l'indice s'approche beaucoup de l'indice extraordinaire du spath dans le plan normal à l'axe cristallin.

	ANGLES des faces d'entrée et de sortie avec le plan de la coupe	ÉTENDUE ANGULAIRE du champ.	LONGUEUR du prisme
Canada...........	79°,0	33°	5,2
Copahu.........	76,5	35	3,7
Lin............	73,5	35	3,4
Pavot..........	71,0	28	3,0

N'oublions pas que la longueur réelle de notre prisme est celle qu'il occupe dans les instruments. Quoique la longueur de la plus grande arête du prisme de Nicol ne soit que de 3,7, celle de la petite arête étant prise pour unité, les angles aigus de ce prisme lui font occuper une longueur qui surpasse quatre fois celle du petit côté.

La *fig.* 3 représente notre prisme ABCD avec sa coupe

Fig. 3.



AC dans un plan perpendiculaire à l'axe du cristal, taillé dans un parallélipipède *abcd*. Cette construction emploie un morceau de spath plus volumineux que ne fait la con-

struction ordinaire. Le même morceau de spath ne donnerait pourtant qu'un prisme de Nicol *efgh* de la même épaisseur à peu près que le nôtre, mais dont la longueur dépasserait de plus d'un tiers celle de ce dernier, et cela avec un champ d'un tiers moins étendu.

C'est surtout comme analyseur que le nouveau prisme présente sur l'ancien de grands avantages. Il se laisse par exemple placer très-commodément entre l'œil et l'oculaire d'un microscope sans rien ôter du champ de vision; tandis que le prisme de Nicol, non-seulement rétrécit directement le champ dans une proportion notable, mais empêche l'observateur d'approcher suffisamment son œil du point de croisement des rayons, condition indispensable pour embrasser tout le champ d'un seul regard.

SUPPLÉMENT

A LA PREMIÈRE PARTIE DU MÉMOIRE SUR LE TRAVAIL ET LES FORCES MOLÉCULAIRES;

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

Lois des chaleurs latentes de fusion.

La formule (282) donnée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, novembre 1865, p. 283, s'applique au passage de l'état solide à l'état liquide aussi bien qu'à la vaporisation, et c'est par suite d'un oubli que la formule propre à ce cas particulier n'a pas été indiquée à la suite du n° 165. Le travail externe $Pp(v - u)$ est ici entièrement négligeable.

Désignons par r le rapport du coefficient de dilatation à pression constante au coefficient de compressibilité, et distinguons par un indice les quantités relatives à l'état

liquide. On tire de (282), en remplaçant A et A_1 par leurs valeurs approchées (n° 164) :

$$L \geqq \frac{P}{E}\left[(274+t)\,ru - (274+t_1)\,r_1 u_1\right].$$

L désigne la quantité de chaleur qui produit le passage de t à t_1 avec ou sans fusion, moins la chaleur qui sert à élever la température. Si la fusion est rapide et non accompagnée d'une altération chimique appréciable, on peut faire $t_1 = t$ et adopter le signe de l'égalité, ce qui donne

$$L = \frac{P}{E}(274+t)(ru - r_1 u_1).$$

Ainsi, pour un corps quelconque, la chaleur de fusion est :

1° Proportionnelle à la température de fusion augmentée du nombre fondamental 274,3;

2° Proportionnelle à l'excès du produit du volume à l'état solide par le rapport des coefficients de dilatation et de compressibilité sur le même produit relatif à l'état liquide.

OBSERVATIONS SUR LES APPAREILS DESTINÉS A CONSERVER L'EAU A BORD DES NAVIRES DE LA MARINE IMPÉRIALE;

PAR M. LE Dr ROUX,
Professeur à l'École de médecine navale de Rochefort.

Les nombreuses applications du zinc dans l'industrie, ses usages incessants pour la galvanisation des vases et appareils employés chaque jour dans nos maisons, le vague et l'indécision qui planent encore sur la nature des altérations que ce métal subit au contact de divers agents, donnent de l'intérêt à l'examen de toutes les questions relatives à l'histoire chimique du zinc. Chargé par l'autorité maritime du quatrième arrondissement d'étudier avec M. Auxcousteaux, ingénieur de la Marine, l'influence de

l'eau sur les caisses en tôle zinguée et de nous assurer si l'action de ce liquide donne naissance à des composés nuisibles pour la santé des équipages, j'ai demandé l'autorisation de faire préparer, dans les ateliers du génie maritime, trois caisses à eau en tôle galvanisée, de la capacité de 100 litres chacune.

Ces appareils ont été remplis, le premier, d'eau pure fournie par la distillation de l'eau de mer, le deuxième d'eau de source, et le troisième d'eau de rivière. Les deux derniers ont été placés et surveillés au laboratoire de Chimie, du 1er novembre 1863 au 1er mars 1864. Le premier a été mis, pendant le même laps de temps, à bord de la canonnière qui fait le service du port à l'île d'Aix.

Au moment où ces expériences étaient entreprises, nous procédions à des recherches parallèles, en soumettant des plaques de fer zingué au contact de l'eau distillée, de l'eau de source et de l'eau de rivière. Ces plaques, de $0^m,006$ d'épaisseur sur $0^m,185$ de hauteur et $0^m,153$ de largeur, ont été disposées dans des bocaux à large ouverture et plongées dans l'eau, du 20 août 1863 au 1er mars 1864. Nous avons conservé dans un lieu sec, pour être comparée aux lames mises en expérience, une plaque de fer zingué dont les dimensions et la préparation étaient semblables aux premières. Enfin, nous avons complété ces essais en immergeant dans de l'eau de source et de l'eau distillée des lames de zinc d'un poids déterminé.

Le 15 mars 1864, nous avons examiné les résultats des diverses expériences que nous avions faites. En retirant les lames de zinc plongées dans l'eau de source et l'eau distillée, nous avons reconnu que le métal était sensiblement attaqué par ces liquides; seulement, l'altération produite en présence de l'eau distillée était plus considérable et plus énergique que celle développée dans l'eau de source. Cette différence d'action, anciennement constatée sur le plomb, est due à l'acide carbonique contenu dans les eaux distillées

préparées avec des eaux de source, dont les bicarbonates terreux sont décomposés sous l'influence de la chaleur. L'eau de source et l'eau distillée, livrées à l'action du zinc, s'étaient troublées d'une manière sensible et avaient fini par laisser déposer un produit blanchâtre, dans lequel l'emploi du microscope permettait de distinguer des aiguilles transparentes et des prismes rhomboïdaux d'oxyde et de carbonate de zinc.

Ce premier essai permettait de prévoir la nature des altérations que le fer galvanisé devait avoir subies dans les autres expériences.

En examinant en effet le vase qui contenait la plaque de fer zingué et l'eau distillée, nous avons reconnu que la partie inférieure était recouverte d'une zone grisâtre, floconneuse et assez épaisse d'oxyde de zinc hydraté et carbonaté, correspondant à $0^{gr},270$ d'oxyde par litre de liquide. Le prisme de fer zingué, du poids de 1702 grammes, qui avait été employé et dont la surface offrait primitivement une teinte homogène, était jaspé de gris et de blanc, parsemé de tâches brunâtres correspondant aux points où le fer avait été mis à nu, et de raies blanchâtres formées de zinc oxydé et carbonaté.

L'altération était moins avancée sur la plaque de fer zingué soumise à l'influence de l'eau de source. Le fond du vase était cependant occupé par des flocons lanugineux et grisâtres dénotant une incontestable altération du zinc.

L'expérience entreprise sur l'eau de rivière était plus décisive encore. Le métal, sillonné dans divers endroits de teintes grises et brunes, recouvrait une couche blanchâtre et assez épaisse d'oxyde de zinc. L'eau de rivière employée renfermant une assez forte proportion d'air et de chlorure sodique, il nous a paru rationnel d'attribuer l'action plus énergique de ce liquide à la présence du sel. Cette manière de voir est confirmée par les recherches faites au port de Brest, de 1840 à 1842. Une Commission, nommée par le

Ministre de la Marine, pour examiner les propriétés du fer galvanisé, reconnut dans une de ses expériences que l'eau de mer conservée dans des caisses en tôle zinguée s'était chargée au bout de trois mois d'une forte proportion d'oxyde de zinc. La quantité s'élevait à 1^{gr},35 par litre de liquide. Or, comme l'eau dont on fait usage à bord des navires est généralement puisée aux sources qui avoisinent la mer, et que ce liquide renferme fréquemment du chlorure de sodium, il est facile de prévoir son influence sur les vases en fer zingué dans lesquels on le conserverait.

Du zinc placé dans de l'eau distillée bouillie ne s'altère pas si le flacon est bouché avec soin. En mettant dans un vase semblable de l'eau distillée bouillie, tenant en dissolution 0^{gr},15 de chlorure de sodium, l'altération du métal se manifeste au bout de quelque temps.

Nous avons ensuite porté notre attention sur les trois caisses en fer galvanisé dans lesquelles on avait placé, durant plusieurs mois, l'eau de diverses provenances. Ces récipients ne présentaient aucune altération à l'extérieur. Ils offraient à l'intérieur, des taches brunes dénotant l'usure assez avancée du zinc qui en vernissait les parois. Le couvercle était tapissé en dedans d'une couche d'oxyde. L'eau de source placée dans un de ces vases renfermait par litre 0^{gr},044 d'oxyde de zinc et 0^{gr},003 d'oxyde de fer. L'eau distillée conservée dans une autre caisse parfaitement pleine provenait des appareils distillatoires du port, alimentés par l'eau de mer. Ce liquide, recueilli après vingt-quatre heures de chauffage, ne contenait que des traces d'air et d'acide carbonique; aussi son influence sur les parois zinguées s'était-elle traduite par une action beaucoup plus faible que celle exercée par l'eau de source. L'analyse a cependant constaté, dans 1 litre de cette eau, 0^{gr},019 d'oxyde de zinc et 0^{gr},00043 d'oxyde de fer.

La troisième caisse renfermait de l'eau de rivière qui avait attaqué le zinc avec autant d'énergie que les plaques

galvanisées. Ce liquide devenait laiteux par l'agitation ; livré au repos, il abandonnait un volumineux précipité blanchâtre d'oxyde et de carbonate de zinc. Un litre de cette eau contenait $0^{gr},394$ d'oxyde de zinc et $0^{gr},053$ d'oxyde de fer.

En résumé, l'eau mise en présence du fer galvanisé attaque le zinc d'une manière sensible. Cette influence varie suivant sa nature et sa provenance. Assez faible avec l'eau distillée ne renfermant que de minimes proportions d'air et d'acide carbonique, elle est plus énergique avec l'eau de source du grès vert, plus forte encore avec l'eau distillée contenant de l'acide carbonique fourni par la décomposition des bicarbonates terreux. Enfin, elle présente un maximum d'intensité avec l'eau de rivière (eau de la Charente), tenant en dissolution une notable quantité d'air et de chlorure sodique.

M. Langlois a publié dans le *Journal de Pharmacie*, numéro de juillet 1865, des observations qui confirment celles que nous avons faites il y a plus d'un an, et qui sont relatives à l'influence exercée sur le zinc par l'eau riche en acide carbonique et en chlorures.

L'éminent chimiste qui a fait connaître après nous les résultats de ses recherches assure que les eaux des sources calcaires carbonatées peuvent rester en présence du zinc sans lui faire éprouver une altération sensible.

En se reportant aux faits que nous avons signalés plus haut, on reconnaît qu'après avoir démontré la différence d'action produite sur le métal par l'eau distillée et l'eau de source, nous avons attribué la corrosion du zinc à l'acide carbonique contenu dans les eaux distillées préparées avec les eaux de source, dont les bicarbonates terreux sont décomposés sous l'influence de la chaleur ; nous avons donc implicitement indiqué la double part que les carbonates prennent aux modifications du zinc.

Tout en établissant par nos analyses la grande différence d'action offerte par l'eau de source et les eaux distillées et

·dant reconnu dans diverses
ource sur le zinc et la
nt en effet jusqu'à
aspension dans 1 litre
s galvanisées. Comme
en expérience renfermait
marquait 28 degrés hydro-
son action, ainsi que nous
seulement à l'influence de l'air
on, mais encore à celle du chlo-

nt été dirigées sur le fer galvanisé, on
si le contact du fer, en augmentant la
du zinc, ne facilite pas sa combinaison
t électro-négatif comme l'oxygène.
en soit, l'eau puisée aux sources voisines de
rmant fréquemment du chlorure de sodium, il
araît pas convenable de la conserver à bord des
ians des caisses en fer zingué. L'action de l'eau sur
galvanisée est indiquée dans le tableau suivant :

EAUX EMPLOYÉES.	QUANTITÉ d'eau.	OXYDE de zinc.	OXYDE de fer.
Eau distillée, fournie par l'eau de mer et recueillie après vingt-quatre heures de chauffage.	1 litre.	gr 0,019	gr 0,00043
Eau distillée, fournie par l'eau de source du grès vert.	1 litre.	0,270	0,021
Eau de source du grès vert, reçue à l'hôpital et contenant 0gr,119 de chlorure de sodium.	1 litre.	0,044	0,003
Eau de la Charente, reçue à l'hôpital le 1er novembre et contenant 1gr,136 de chlorure de sodium. Cette eau était employée au lavage de l'établissement.	1 litre.	0,394	0,053

galvanis…
au rep… … signalées par les ana-
d'oxyd… … vée sur le fer galvanisé,
tenait … considérer ce liquide
En … miques. Dans l'opinion
attaq… … ne doit être parfaitement
vari… … e, convenablement aérée.
l'ea… … elle ne doit pas renfermer
d'ai… … cipes salins. Or, l'eau con-
l'e… … inguée ne présente pas les
di… … Elle est trouble et contient
ce… … ngère dont l'action sur l'éco-
u… … sans effet. L'oxyde et le carbo-
(… … dans les acides de l'estomac
… ournis par le suc gastrique ou
… vent donner naissance à des sels
… stable, puisque la plupart des
… astringentes, émétiques ou caus-
… que le sulfate de zinc est un
… que l'acétate de zinc est astrin-
… zinc est un caustique puissant,
… septique d'une rare énergie, dont
… ffets depuis plus de huit ans, on
… rudence et les règles de l'hygiène
… l'emploi d'une eau dans laquelle
… un poison.
… ériences que nous avons entreprises,
… que l'oxyde et le carbonate de zinc purs
… force sur les animaux. 0gr,50 d'oxyde
… venant de la décomposition de l'azotate et
… alcali, ont été donnés à un petit chien.
… terminé des vomissements une ou deux
… administration. Deux expériences ont
… même résultat. 0gr,50 d'oxyde de zinc carbo-
… une caisse à eau, ont produit un effet sem-
… un chat. La même dose d'oxyde fourni par la

calcination du zinc au contact de l'air a encore amené des vomissements, seulement ils n'ont été observés que cinq heures après l'ingestion du produit. Un chien du marais, à demi-sauvage, de taille moyenne, robuste, a vomi abondamment quatre heures après avoir pris 1 gramme d'oxyde de zinc anhydre, mêlé à de la viande. 1 gramme de carbonate de zinc, provenant d'une caisse à eau, a déterminé de la diarrhée, et 2 grammes du même composé ont agi comme un puissant émétique sur ce chien.

En supposant que de faibles proportions d'oxyde et de carbonate de zinc introduites dans l'organisme ne déterminent pas immédiatement des accidents, on peut craindre qu'avec le temps ces molécules métalliques, enfouies ou localisées dans un organe, ne dénotent leur présence par des effets plus ou moins graves, comme cela a lieu pour le plomb et autres métaux absorbés à l'état d'extrême dilution.

A ces observations faites sur des animaux, on peut ajouter celles que M. Maisonneuve, professeur de matière médicale à l'École de Rochefort, a recueillies dans son service.

Première observation. — Le nommé Porte, âgé de vingt-deux ans, soldat d'infanterie de marine, atteint d'épilepsie, est entré le 29 juin 1864 à la salle 10. Ce malade a pris de l'oxyde de zinc pur, à partir du 29 juillet. La dose a varié de $0^{gr},50$ à 1 gramme. Le 31 juillet, le sujet accusait une sensation de chaleur à l'épigastre. Le 2 août, il se plaignait d'une douleur assez vive à la région épigastrique. Le 3 août, la douleur augmentait et de la céphalalgie se manifestait durant la nuit. Le 4, on remarquait de l'agitation et du malaise nocturne. Enfin, le 5 août, Porte demandait à ne plus prendre de pilules d'oxyde de zinc, à cause de la douleur qu'il éprouvait à l'estomac. Le 10 août, les accidents, qui s'étaient calmés depuis que l'on avait suspendu l'usage du zinc, reparaissaient après une nouvelle administration du médicament à la dose de $0^{gr},70$ à 1 gramme. Le malade

Les proportions d'oxyde de zinc, signal
lyses précédentes dans l'eau conservée sur
nous paraissent suffisantes pour cons
comme impropre aux usages économiq
de tous les chimistes, l'eau potable doi
claire, limpide, inodore, insipide, co
privée de matières organiques; elle
au delà de $0^{gr},30$ à $0^{gr},40$ de principe
servée dans les caisses en tôle zingu
conditions indiquées ci-dessus. El
en suspension une matière étrang
nomie animale ne peut être sans
nate de zinc, en se dissolvant d
(acides lactique, acétique, fou
l'acte de la digestion), peuven
dont l'innocuité est contest
préparations de zinc sont as
tiques. Si l'on se rappelle
médicament très-énergiqu
gent, que le chlorure de
que l'azotate est un anti
nous avons utilisé les e
comprendra que la pr
ordonnent de proscrir
peut nager le germe

Dans une série d'e
nous avons reconnu
agissent avec assez
de zinc pur, prove
du sulfate par u
Ce produit a d
heures après s
présenté le m
naté, retirés d
blable sur

le
pro-
l'air
mac, une

lade, nommé
teint d'épilepsie
mblables en pre-
o à $1^{gr},20$. Ce mé-
mélangé aux aliments
e gastrique et le rendre
ministration de l'oxyde,
du sulfate de zinc par un
mbre 1864. Du 13 au 19,
physiologique. Le 19, on
mac, des vertiges et de la
ie augmente, suivie de co-
éphalalgie est accompagnée
ation abondante. Le 28, ces
es prononcés. On suspend le
ents persistent le 30. Le 1er oc-
algie nocturnes cessent, la gas-
octobre, époque à laquelle le
de l'hôpital. Le nommé Mégis
naire, de l'oxyde de zinc, et l'ad-
ent avait dû être suspendue à
mac, des nausées et des vomisse-
— Le nommé Brouant (Domi-
taire ayant servi sept ans en
au Sénégal, atteint d'épilepsie de-
l'oxyde de zinc, aux doses de $0^{gr},50$

...on assez forte et dont
jours, entré à l'hô-
a une attaque depuis
a exercé sur Brouant
a manière dont l'oxyde
que l'oxyde en gelée et
pur, retiré des caisses à
ne, étaient beaucoup plus
de la calcination du zinc au
s ont déterminé plus fréquem-
anteur à l'estomac, de l'inappé-
a gêne dans la respiration et une
le vertiges et de faiblesse dans les
. Sous l'influence de ces produits le
squ'à 50 et 48 pulsations. Les nausées
gastrique se sont toujours montrées dix
art d'heure après l'ingestion du médica-
t du repas. L'oxyde de zinc provenant de
u métal, plus cohérent et par suite moins
les sucs de l'estomac, administré depuis
squ'à $1^{gr},50$ en une seule dose, a produit des
énergiques. Le malade, interrogé sur l'action
l'oxyde de zinc hydraté et de l'oxyde calciné,
it le premier comme beaucoup plus actif que le

...trième observation. — L'influence de l'état molécu-
sur l'action physiologique de l'oxyde zincique est en-
e démontrée par d'autres expériences. Le nommé Si-
...ud, âgé de vingt-six ans, ouvrier de l'arsenal, employé à
l'atelier de la chaudronnerie, a été soumis à l'administration de l'oxyde de zinc hydraté, en gelée, et parfaitement pur. Ce malade, sujet à des crises nerveuses n'entraînant pas la perte absolue de connaissance, a pris, ainsi que le nommé Brouant, de l'oxyde gélatineux, titré avec soin. Les doses administrées au premier correspondaient de $0^{gr},17$ à

$0^{gr},70$ d'oxyde pur et sec. Celles données au second représentaient $0^{gr},17$ à 1 gramme d'oxyde sec.

Les premiers jours, les faibles doses du médicament pris une heure après le repas n'ont déterminé aucun effet. La proportion du produit ayant été élevée et l'oxyde ayant été donné un peu avant les aliments, son influence s'est bientôt traduite par de la pesanteur à l'épigastre, des difficultés dans les mouvements respiratoires, de la céphalalgie, des vertiges, de la faiblesse dans les membres inférieurs et l'abaissement du pouls. Des proportions plus considérables ont déterminé des symptômes plus graves; des vomissements sont survenus, l'appétit a disparu, le pouls devenu filiforme accusait 50 à 55 pulsations; enfin les malades avaient de la peine à se tenir debout.

La suppression de l'oxyde de zinc a fait disparaître tous ces accidents.

Ces expériences, faites par un médecin de notre École, démontrent que l'innocuité de l'oxyde de zinc est loin d'être prouvée. Si le zinc ne produit par lui-même aucune action toxique, ce qui est douteux, on ne peut en dire autant des métaux qui l'accompagnent toujours dans le commerce, et parmi lesquels se trouvent le plomb, le cuivre (nous ne mentionnons pas l'arsenic qui, d'après M. Schæuffele, se trouve mêlé au zinc de France dans les proportions de $0^{gr},0042$ par kilogramme de zinc).

D'après ces faits, il nous paraît prudent de proscrire, à bord des navires, l'usage des appareils en fer galvanisé pour la conservation de l'eau. M. le Ministre de la Marine a sanctionné ces observations en ordonnant de maintenir les prescriptions de la circulaire du 16 octobre 1858, relativement au non-emploi des caisses en fer zingué.

Désigné par M. le Préfet maritime du port de Rochefort pour entreprendre des expériences sur le dézincage des caisses à eau existant dans les arsenaux, nous avons fait d'autres recherches relatives :

1° A l'emploi d'un procédé simple et facile qui permît aux ouvriers de reconnaître des traces de zinc dans les derniers liquides ayant servi au nettoyage des caisses à eau zinguées ;

2° Au choix d'un acide susceptible d'enlever d'une manière prompte, économique, la couche de zinc déposée par la galvanisation sur les parois des caisses ;

3° A l'étude des modifications que l'eau pourrait éprouver dans les vases dézingués, et à l'emploi d'un métal qui, par son indifférence au contact de ce produit et des liquides de l'organisme, pût être substitué au zinc, dans la couverture du fer.

L'examen des réactifs propres à déceler des traces de zinc sur la surface des caisses nous a permis de reconnaître que l'acide sulfhydrique, le cyanure ferrico-potassique et le cyanure ferroso-potassique dénotent facilement $0^{gr},00008$ d'un sel de zinc.

L'acide sulfhydrique blanchit sensiblement les liqueurs qui en renferment des proportions presque impondérables. Le cyanure ferrico-potassique y produit un nuage d'un blanc jaunâtre, augmentant peu à peu de volume et de densité. Enfin, le cyanure ferroso-potassique trouble en blanc une liqueur qui ne contient pas au delà de $0^{gr},00004$ de zinc ; le précipité s'accroît insensiblement et finit par communiquer une teinte laiteuse au liquide au milieu duquel il se développe.

Ayant à choisir parmi des réactifs d'une sensibilité exquise, nous avons donné la préférence au cyanure ferroso-potassique (prussiate jaune de potasse, prussiate ferruré de potasse) répandu dans le commerce, d'un prix peu élevé et facile à conserver. Une dissolution de ce sel décèle des traces de zinc au milieu des liquides ayant servi au nettoyage des caisses. La portée du réactif diminue quand le zinc est mêlé à un sel de fer, attendu que l'oxyde de fer séparé d'après notre procédé par un excès d'ammoniaque

entraîne toujours avec lui de l'oxyde de zinc. Cependant la réaction du cyanure ferruré de potasse est encore assez sensible pour dénoter la présence de $0^{gr},001$ à $0^{gr},002$ d'un sel de zinc, exactitude suffisante pour les opérations des ateliers.

Si l'on agit sur du chlorure de zinc, la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$FeCy^3K^2 + 2ZnCl = 2KCl + FeCy^3Zn^2.$$

Après le choix d'un réactif, venait celui d'un acide susceptible d'enlever en quelques minutes le zinc adhérent aux parois internes des caisses à eau galvanisées. L'acide azotique dilué de son poids d'eau, marquant 21 degrés à l'aréomètre et 1,215 au densimètre, dissout promptement ce métal ; mais son emploi est dispendieux, son action trop énergique, et les vapeurs d'acide hypoazotique, produites au contact de ce métal, peuvent déterminer des accidents sur les ouvriers. Le prix assez élevé de l'acide sulfurique a fait renoncer à son application pour donner la préférence à l'acide chlorhydrique, employé tous les jours dans l'industrie et proposé dans la Marine par M. Joffré, directeur des constructions navales au port de Rochefort. Cet acide attaque énergiquement le fer zingué ; l'action se ralentit après deux à trois minutes ; elle est complète après cinq à dix minutes de contact, et le fer, convenablement lavé, brossé, puis traité par l'acide chlorhydrique, ne cède à cet agent aucune trace appréciable de zinc.

D'après ces observations et quelques autres faites au laboratoire de la Marine impériale, le dézincage pourrait s'opérer en promenant, durant cinq à dix minutes, sur chacune des faces internes des caisses à eau, de l'acide chlorhydrique du commerce marquant 21 ou 22 degrés au pèse-acides ; une fois l'action épuisée, on laverait à grande eau, on frotterait avec soin les parois des appareils et l'on constaterait la disparition du zinc et de ses sels à l'aide du

moyen suivant, qui consiste à faire usage de l'acide azotique ou nitrique du commerce, de l'ammoniaque et d'une mesure ou pot en faïence d'une capacité de 30 à 40 grammes. On verse de l'acide chlorhydrique à 21 degrés dans les récipients mis en expérience, on le laisse réagir sur les diverses faces pendant quelques minutes; on met 30 à 40 gouttes de ce produit dans un vase ordinaire, on y ajoute une mesure d'acide azotique, on agite avec une baguette de verre le mélange, qui brunit d'abord et passe ensuite au jaune. On y met 2 mesures d'eau et en dernier lieu 2 mesures d'ammoniaque. La liqueur, convenablement mêlée, exhale alors une odeur forte; livrée au repos pendant quelques secondes, elle abandonne de l'oxyde de fer qui se réunit en nappe à la partie supérieure et que l'on sépare du liquide en jetant le tout sur un filtre de papier ou un linge à tissu serré. Le produit filtré, additionné de 20 à 30 gouttes de solution de prussiate ferruré de potasse (préparée avec 50 grammes de prussiate et 200 grammes d'eau), ne doit pas se troubler ou prendre une teinte d'un blanc sale par l'agitation, si les caisses à eau ont été convenablement dézinguées. L'addition de $0^{gr},02$ d'un sel de zinc à l'acide employé pour ces essais suffit pour solliciter et déterminer les réactions indiquées. Dans le cas où le cyanure ferruré de potasse accuserait la présence du zinc, on verserait de nouveau de l'acide chlorhydrique dans les caisses et on le laisserait réagir jusqu'à ce que le réactif fût sans action sur les produits acides obtenus.

L'acide chlorhydrique qui a servi au dézincage peut être employé une seconde fois; seulement, le contact avec les parois zinguées est prolongé durant dix minutes si l'on veut enlever la totalité du zinc. L'acide, après ces opérations, peut encore servir au décapage du fer destiné à la galvanisation et, en dernier lieu, à la désinfection des cales des navires et des fosses d'aisances. La quantité d'acide chlorhydrique employée pour le dézincage s'est élevée à

entr... ..se le 48 centimètres de lar-
la ... ...gé 750 grammes d'acide
se... ... ... produit peut être réduite
d'... ... ... acide une seconde fois et
de... ... ... omme nous l'avons dit plus
...

p... ... ... observés au laboratoire a eu
... ... chaudronnerie du port, le 6 juin

A... ... ...nisées, de 100 litres de capacité,
c... ...sant usage de l'acide chlorhydrique
... ...ces internes durant cinq minutes.
... ...ement lavés et nettoyés, soumis à
... ... ne retenaient plus aucune trace

... ... en expériences, pesant ensemble
... ... perdu 1 kilogramme par le dézincage.
... ...tres essais sur deux caisses à eau de
... ...ités, mesurant 2m,20 de longueur
... 40 litres d'acide chlorhydrique du
... ... 21 degrés au pèse-acides, ont été
... ...s appareils placé horizontalement. Le
... ... une des grandes faces a été prolongé
... ... Après ce laps de temps, on a incliné
... ...e à faire parvenir le même liquide sur
... ... action a été maintenue pendant vingt
... ...chlorhydrique, enlevé par l'ouverture
... ...on a fait sauter, a été remplacé par
... ...el acide, promené successivement sur les
... ...s horizontales en suivant les mêmes indi-
...ation s'est terminée en faisant réagir 30 li-
... ...ge durant dix minutes, puis pendant vingt
... ...une et l'autre bases de l'appareil. La caisse,
... ...eau, brossée avec soin, ne contenait plus
... ... assuré de l'absence de ce métal en versant

30 litres d'acide chlorhydrique dans l'intérieur, maintenant le contact sur chacune des faces et des bases durant dix minutes, et soumettant ensuite le liquide aux épreuves indiquées ci-dessus.

Le second appareil de 3600 litres de capacité a subi la dégalvanisation de la même manière ; les résultats ont été les mêmes, c'est-à-dire que les réactifs chimiques n'ont pu constater la présence du zinc dans les liqueurs acides employées au dernier traitement.

Les modifications éprouvées par l'eau durant sa conservation dans les caisses en fer dégalvanisées paraissant importantes à étudier, nous avons procédé à l'examen de cette question en faisant disposer, le 10 juin 1864, au laboratoire de l'hôpital, trois caisses à eau dézinguées et remplies, la première avec de l'eau distillée, la deuxième avec de l'eau de source du grès vert contenant 0gr,097 de chlorure sodique et marquant 28 degrés hydrotimétriques ; la troisième avec de l'eau de rivière (Charente) renfermant 1gr,244 de chlorure sodique et portant 18 degrés à l'hydrotimètre.

Ces expériences ont été suivies d'autres commencées le 22 juin, ayant pour but de faire apprécier l'influence de l'eau sur le fer ordinaire et sur le fer étamé. On a placé de l'eau de rivière, accusant 18 degrés hydrotimétriques et contenant 0gr,140 de chlorure de sodium par litre, dans diverses caisses. Un de ces appareils était en fer, revêtu d'aucun enduit ; le deuxième était en fer zingué à l'extérieur, étamé à l'intérieur ; le troisième, primitivement galvanisé sur ses deux faces, avait été dézingué et étamé sur sa paroi interne.

Quatre mois après le commencement de ces recherches, c'est-à-dire dans les premiers jours d'octobre, nous avons procédé à l'examen de tous ces appareils.

Ces récipients, à l'exception de la caisse en fer non galvanisée, ne présentaient à l'extérieur aucune altération ;

le zinc qui en formait la couverture n'offrait nulle trace d'usure. Les parois internes des vases dézingués étaient rougeâtres, sensiblement attaquées et recouvertes d'une couche d'oxyde de fer. Cette altération du métal était à peine sensible dans les vases étamés. Un de ces derniers, dont l'étamage avait été opéré d'une manière incomplète, contenait de l'eau renfermant de faibles proportions d'oxyde de fer. L'autre n'en retenait que des quantités à peine pondérables.

Le tableau suivant indique la nature des caisses sur lesquelles nous avons opéré, ainsi que les proportions de sels, d'oxydes de fer et de zinc que l'eau contenait.

CAISSES ET EAUX MISES EN EXPÉRIENCE.	OXYDE de fer.	OXYDE de zinc.	CHLORURE sodique.	SELS de chaux, de magnésie, silice, alumine.	RÉSIDU fourni par un litre d'eau.	DURÉE de l'expérience.
Caisse en fer non zinguée à l'intérieur et à l'extérieur, contenant de l'eau de rivière, marquant 18 degrés hydrotimétriques et titrant $0^{gr},140$ de chlorure sodique.	gr 1,225	0	gr 0,140	gr 0,200	gr 1,565	4 mois.
Caisse en fer zinguée à l'extérieur, dézinguée à l'intérieur, contenant de l'eau de rivière, marquant 18 degrés hydrotimétriques et titrant $1^{gr},244$ de chlorure sodique.	0,706	0	1,244	0,210	2,160	Id.
Caisse en fer zinguée à l'extérieur, dézinguée à l'intérieur, contenant de l'eau de source du grès vert, marquant 28 degrés hydrotimétriques et titrant $0^{gr},097$ de chlorure de sodium.	0,501	0	0,097	0,310	0,908	Id.
Caisse en fer zinguée à l'extérieur, dézinguée à l'intérieur, contenant de l'eau distillée fournie par l'eau de source du grès vert.	0,620	0	0	0	0,620	Id.
Caisse en fer zinguée à l'extérieur, dézinguée à l'intérieur, puis étamée à l'intérieur, contenant de l'eau de rivière marquant 18 degrés hydrotimétriques et titrant $0^{gr},140$ de chlorure sodique, (L'étamage laissait à désirer.)	0,281	0	0,140	0,200	0,621	Id.
Caisse en fer zinguée à l'extérieur, étamée à l'intérieur, contenant de l'eau de rivière marquant 18 degrés hydrotimétriques et titrant $0^{gr},140$ de chlorure sodique. (Un peu de zinc provenant de la galvanisation était tombé dans l'intérieur de la caisse.)	Traces.	gr 0,022	0,140	0,200	0,362	Id.

En jetant les yeux sur ce tableau, on reconnaît que l'oxydation du fer est plus énergique dans les caisses contenant de l'eau de rivière et de l'eau distillée que dans celles renfermant de l'eau de source. Ce fait, qui confirme celui que nous avons constaté dans nos expériences sur les caisses zinguées à l'intérieur et à l'extérieur, est dû, dans le premier cas, à la présence des sels que l'eau de rivière tient en dissolution, et dans le second à l'acide carbonique de l'eau distillée fournie par l'eau de source du grès vert, riche en bicarbonates terreux.

Les chiffres inscrits plus haut démontrent en outre que l'eau conservée dans les caisses dézinguées se charge d'une proportion considérable d'oxyde de fer, proportion assez forte pour en troubler la transparence et la limpidité. L'usage de cette eau, peut-être trop tonique pour certains tempéraments, pouvant soulever des plaintes ou des observations, nous croyons qu'il serait convenable, d'après les faits observés, de conserver ce liquide dans des caisses en fer zinguées d'abord à l'extérieur, étamées ensuite à l'intérieur. L'étamage devrait être fait dans nos ports, comme celui des boîtes à conserves. L'étain banca, métal d'une pureté irréprochable et qui figure sur les divers marchés de la Marine, serait facilement déposé sur la paroi interne des vases existant dans les arsenaux et que l'on dézinguerait.

L'examen du tableau suggère encore une autre observation ; elle est relative à l'énorme différence qui existe entre la quantité d'oxyde de fer développé dans la caisse en fer dépourvue d'enduit et celle produite dans les récipients galvanisés à l'extérieur. Il est probable qu'une action électro-chimique, mise en jeu par le métal plus positif, a sensiblement protégé ces derniers. D'après ces observations, l'emploi du zinc à l'extérieur des caisses nous paraît devoir être maintenu dans la Marine. Ce métal, en modifiant la polarité du fer, atténue son oxydation. Des caisses

zinguées sur leur surface externe et conservées depuis plus d'un an dans un lieu humide, au contact des vapeurs de diverse nature, n'ont subi aucune altération. L'emploi du zinc est de tous points préférable à celui du minium, dont on badigeonne, dans quelques ports, l'extérieur des appareils destinés à la conservation de l'eau. La présence de ce redoutable poison autour de l'ouverture des vases, la poussière que le frottement en soulève, constituent un véritable danger pour la santé de nos hommes.

En résumé, nous croyons qu'en galvanisant l'extérieur des caisses, étamant l'intérieur, l'État pourrait compter sur la pureté et la conservation de l'eau employée à bord des navires. L'hygiène n'aura qu'à gagner à cette innovation; et si l'application de cette mesure nécessite une légère dépense, elle sera compensée par un sérieux avantage, celui de ne laisser dans l'esprit de l'autorité aucun doute sur les qualités du produit qui joue le rôle le plus important dans l'alimentation de l'homme de mer.

SUR LA FORMATION DE LA GLACE AU FOND DE L'EAU

(*GRUNDEIS* DES ALLEMANDS);

PAR M. ENGELHARDT,

Directeur des forges de Niederbronn (Bas-Rhin).

Il existe un grand nombre de phénomènes naturels qui sont mieux connus du peuple que des savants. La raison en est simple. L'homme du peuple, toujours en quête des moyens d'améliorer son existence, observe un phénomène non pour en approfondir la cause, mais pour en tirer une utilité quelconque.

Le savant, au contraire, s'isolant de la nature dans les méditations du cabinet, ne recourt d'ordinaire aux expériences pratiques que lorsqu'il y est amené par les spécu-

lations de la théorie, et nie bien souvent les faits qui ne cadrent pas avec ses idées préconçues.

C'est ainsi qu'il est arrivé que plusieurs physiciens, Nollet, Mairan et autres qui les ont suivis, ont nié un phénomène bien connu de tous les bateliers et des habitants des grands fleuves du centre et du nord de l'Europe : j'entends parler des glaces qui, par les grands froids, se forment au fond des fleuves et que les Allemands appellent *grundeis*, glace du fond.

Le Rhin et le Danube, fleuves à courant rapide, ne gèlent pas comme la Seine, en se couvrant d'une glace uniforme et plane ; ils charrient de forts glaçons de 3 à 4 mètres de long sur 2 à 3 mètres de large, qui viennent se croiser, se heurter, s'amonceler, et enfin barricader le fleuve. Quand le Rhin est pris, c'est un spectacle grandiose de voir ces innombrables glaçons, se dressant les uns contre les autres, soudés ensemble par la congélation, et faisant croire à quelque grand éboulement de montagne qui couvre au loin les plaines de rochers de toute dimension.

Cette accumulation de glaçons dans le Rhin n'offre pas par elle-même de dangers, mais c'est, au contraire, la débâcle qui a souvent de terribles conséquences.

Lorsque cette débâcle commence dans la partie supérieure du fleuve, en amont de l'endroit où le fleuve est complétement gelé, les glaçons entraînés à la dérive ne peuvent pas passer et viennent se jeter sur ceux qui sont soudés ensemble et forment ainsi un énorme barrage que les eaux arrêtées dans leurs cours rapides ne peuvent pas franchir ; ces eaux débordent alors à droite et à gauche, rompent les digues, inondent les plaines et portent au loin la dévastation et la misère.

Les désastres causés par les débâcles du Rhin ont appris aux habitants riverains à observer scrupuleusement les faits qui leur servent de pronostic et doivent les mettre en

. C'est ainsi qu'ils
-à-dire la glace qui
cette glace qui, en
ers la surface, vient
ons déjà formés et leur
endant la débâcle plus
dations.

ndes usines, il m'importait
omènes journaliers qui peu-
nos travaux, et c'est en les
ention que je crois avoir trouvé
présence de la glace au fond des

rique de ce phénomène que nous
Horner, dans le *Dictionnaire de Phy-*
127; par Arago (*Annuaire du Bureau*
1833), et par L.-F. Kæmtz (*Diction-*
que des sciences et des arts, publié par
).

Plot paraît avoir été le premier qui ait
e la glace formée au fond des fleuves, dans
naturelle de l'Oxfordshire, 1705.

ns sa *Statistique végétale*, Londres, 1731,
la constatation de la glace au fond de l'eau,
es mariniers, et relate ses propres observations.
glace spongieuse se former au fond de la rivière,
rqua « que les eaux doivent être en mouvement
e mettre à zéro dans toute la masse, et il signala
ence des aspérités et des corps proéminents sur la
mation de cette glace. »

Nollet, en 1743, crut ce phénomène incompatible avec la théorie et le nia complétement. Mairan et plusieurs autres physiciens de l'époque partagèrent son opinion.

Toutefois, déjà dans les *Mémoires de l'Académie* de 1776 et le *Journal de Physique* de 1783, t. III, Desmarest

lation ... la glace au ... des
cadr ... Braun, *Han... sches*
C ... *ysique*, 1788, II. 59;
No ...
ph ... ations sur la Teine.
ta ... rt de Pillau (Prusse, sur
j ... *Annales de Physique* de
f ... evrier 1806, à une tempé-
g ... renheit = — 35,11 degrés
... pieds de long, entourés de
... face de l'eau, d'une profon-
... même qu'un grand câble de
... depuis longtemps.
... e Branthome, alors professeur
... Sciences de Strasbourg, constata
... la glace au fond du lit du Rhin.
... génieurs des Ponts et Chaussées.
... it à 12 degrés; à la place où se
... vait environ 2 mètres de profon-
... nsiblement la glace se former au
... ment à cet endroit, mais dans
... ermomètre était à zéro à la sur-
... thermomètre, introduit dans la
... zéro.
... au avait la même température, elle
... ormée d'aiguilles entrelacées. Vers
... venue plus compacte, se détachait
... à la surface (*Bibliothèque uni-*
... 24).
... serva à Bâle la glace au fond de l'eau
... an.
... un grand nombre d'observations sur
... rmée au fond de l'Aar près du pont
... de 1829 donna lieu à mes premières

observations que je fis à Zinsweiler (Bas-Rhin). J'en donnai connaissance, le même hiver, à la Société d'Histoire naturelle de Strasbourg, qui venait d'être fondée (1).

M. Fargeaud, professeur de Physique, publia, en 1830, sa thèse sur le calorique, dans laquelle il consigna ses observations sur la glace au fond de l'eau. Il s'exprime ainsi :

« Le dimanche 25 janvier 1830, je me trouvais avec plusieurs de mes élèves au bord du Rhin, vis-à-vis de Kehl. Un thermomètre, suspendu à un arbre, marquait 11 degrés Réaumur, tandis qu'un autre thermomètre, placé dans la neige à un pouce du sol, se tenait à peu près à 6 degrés Réaumur ; malgré ce grand froid, l'eau qui coulait dans le fossé de la citadelle était seulement gelée sur les bords. La partie du lit du Rhin, qui par les dispositions de bancs de sable formait du côté de la France une sorte de lit *sous courant* et abrité des vents froids, était aussi dépourvue de glaces ou du moins n'en offrait que sur les bords.

» Le thermomètre couché à la surface de l'eau montait rapidement à zéro, et en l'enfonçant dans le même endroit d'un ou deux pieds, il s'élevait jusqu'à 3 ½ au-dessus de zéro.

» Arrivé au bout du banc de sable, à une petite distance d'un courant très-rapide, dans une sorte d'anse où l'eau n'avait d'abord que peu de profondeur, je vis tous les cailloux recouverts par une sorte de mousse transparente d'un pouce à un pouce et demi d'épaisseur, composée d'aiguilles de glace entassées de toutes les manières ; c'était une véritable cristallisation, favorisée par la présence des cailloux, et en tout semblable à celle que donnent certains

(1) Cette Société fut fondée en décembre 1828 par plusieurs membres de la Société des Sciences, Agriculture et Arts du Bas-Rhin. Voici par ordre alphabétique les noms des membres fondateurs : MM. Bœckel (Théodore), Duvernoy, Ehrmann, Engelhardt, Fargeaud, Lauth (Alexandre), Nestler (Chrétien), Silbermann et Voltz.

sels dans nos laboratoires. Le thermomètre marquait zéro à cet endroit, soit vers le bord, soit à plusieurs pieds de profondeur, dans la partie la plus rapide du courant.

» Bientôt aussi nous pûmes distinguer dans la dernière partie, tant sur le lit même du fleuve que sur quelques parties du bord, du côté opposé du courant, à environ cinq pieds de profondeur, de grandes masses de cette glace mousseuse, dans laquelle la rame d'un batelier s'enfonçait avec la plus grande facilité. Quelques morceaux ainsi détachés étaient absolument semblables aux innombrables glaçons que le fleuve charriait alors. »

M. Fargeaud en conclut :

« 1° Que dans les rivières plus ou moins profondes, qui n'ont pas de courant, l'eau doit se maintenir longtemps à une température au-dessus de zéro, soit à cause de la chaleur du sol, soit à cause de la propriété peu conductrice de l'eau, soit, enfin, par le fait même de l'espèce d'équilibre qui résulte du maximum de densité.

» Lorsqu'une pareille rivière gèle, la glace doit de toute nécessité se former à la surface.

» 2° Que si, au contraire, le courant est très-rapide, toute la masse doit se porter à zéro.

» 3° Que l'eau ainsi arrivée à zéro pourra conserver quelque temps l'état liquide, surtout sur un fond de vase ou de sable, mais qu'en général, elle sera disposée à cristalliser et cristallisera, en effet, partout où quelque cause contribuera à produire ce changement d'état. »

Puis M. Fargeaud ajoute, en faisant allusion aux faits que j'avais exposés en sa présence, à la Société d'Histoire naturelle de Strasbourg :

« Qu'il avait appris qu'un maître des forges des Vosges, pour empêcher la glace de se former au fond du ruisseau qui alimente son usine, faisait enlever, tous les ans, les pierres et autres corps étrangers qui s'y trouvent. »

Depuis, mes expériences ont été citées par Arago et par

d'autres physiciens, sous le nom anonyme du maître des forges des Vosges.

Berzélius, dans son *Compte rendu pour* 1829 (10ᵉ année), parle aussi de la glace au fond des rivières ; il n'avait vu lui-même le phénomène qu'une seule fois.

Il rapporte les observations de Hugi et une lettre de M. Reaucourt publiée dans le *Globe* du 17 février 1830.

Arago, dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1833, rapporte tout ce qui était connu jusqu'alors sur la glace au fond de l'eau et en donne l'explication suivante :

« Qui ne sait, disait cet illustre savant, que pour hâter la formation des cristaux dans une dissolution saline, il suffit d'y introduire un corps pointu ou à surface inégale ; que c'est surtout autour des aspérités des corps que les cristaux prennent naissance et reçoivent de prompts accroissements ? Eh bien ! tout le monde peut s'assurer qu'il en est de même des cristaux de glace.

» Mais ce que nous venons de dire, continuait Arago, n'est pas précisément l'historique de la congélation des rivières. On n'en doute guère, je pense, si l'on se rappelle que la congélation ne s'opère jamais sur le lit même que là où il se trouve des roches, des cailloux, des pièces de bois, des herbes, etc.

» Une autre circonstance qui semble pouvoir jouer aussi un certain rôle dans ce phénomène, c'est le mouvement de l'eau. A la surface, ce mouvement est très-rapide, très-brusque ; il doit donc mettre empêchement au groupement symétrique des aiguilles, à cet arrangement polaire, sans lequel les cristaux, de quelque nature qu'ils soient, n'acquièrent ni régularité de forme, ni solidité ; il doit briser souvent les noyaux cristallisés, même à l'état rudimentaire.

» Le mouvement, ce grand obstacle à la cristallisation, s'il existe au fond de l'eau comme à la surface, y est du moins très-atténué. On peut donc supposer que son action y contrariera seulement la formation d'une glace régulière

ou compacte, mais qu'il n'empêche pas qu'à la longue une multitude de petits filaments ne se lient les uns aux autres confusément et de manière à engendrer cette espèce de glace spongieuse, à travers laquelle M. Hugi enfonçait si facilement les rames de son bateau.

» Parvenu à ce terme, le lecteur demandera peut-être pourquoi je ne présente pas ce qui précède comme l'explication complète de la formation du *grundeis* des Allemands, des glaces de fond de nos mariniers. Voici ma réponse :

» Nous manquons encore d'observations qui prouvent que nulle part cette espèce de glace ne se montre avant que la totalité du liquide ne soit descendue à zéro.

» Il n'est pas certain que les petites aiguilles gelées flottantes sur le liquide dont M. Knight fait mention et qui peuvent avoir acquis au contact de l'air, du moins à leur surface, une température fort au-dessous de zéro, ne jouent pas dans le phénomène un rôle important que j'ai totalement négligé : le rôle, par exemple, d'aller refroidir les cailloux qui couvrent le lit de la rivière lorsque le courant les entraîne jusque-là. Ne serait-il pas même possible que ces filaments flottants fussent les éléments principaux de la future glace spongieuse ? »

En 1836, Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII) revient sur cette théorie de la glace au fond de l'eau. Il met en doute la première explication d'Arago et se rattache plutôt à l'hypothèse des filaments flottants dont parle Arago en dernier lieu.

« Les glaces spongieuses, dit-il, qu'on rencontre sur le lit de quelques rivières d'un cours rapide ont pour origine les petits glaçons sans nombre qu'elles charrient à leur surface par les temps très-froids, et dont la surface qui touche l'air est un peu au-dessous de zéro.

» La submersion des glaçons a lieu par le courant même qui les entraîne dans ses mouvements.

s étrangers qui cou-
eux, est déterminée
aux points de contact,
as, et leur permanence
roissement que celui de
nstance de la température
-même avoir lieu qu'à la
nt rapide. »

Plieninger, de Stuttgart, fit
nel de la Société des Sciences
une Note accompagnée de la
ites sur le Danube par M. G.

ans le Danube trois chenaux en
l'un était fait en planches rabotées,
brutes non rabotées, et le troisième
t présentait des aspérités plus fortes.
dans le premier chenal il ne s'est pas
ns le second il s'est trouvé de petites
e troisième il y avait des groupes et amas
Ces expériences me paraissent contraires
voir de Gay-Lussac; nous reviendrons sur
t.

périences que j'ai faites en 1829 et que j'ai
sieurs reprises depuis.

s trois chaudières de fonte d'environ 1 mètre
que j'ai remplies d'eau.

er de l'influence des corps étrangers, j'avais mis
l'une des chaudières des morceaux de bois et de
ns l'autre, on avait laissé se congeler un peu d'eau;
troisième, il n'y avait rien. Ces corps étrangers
cèrent aucune influence sensible sur la congélation.
moment de commencer l'expérience, l'air ambiant
t à — 2 degrés; il fit plus froid pendant la nuit;
u était à o degré. Elle se recouvrit immédiatement de

lames de glace qui se croisaient à 30, 60 et 120 degrés, et qui formèrent bientôt toute une croûte de glace à la surface.

Le lendemain, j'ai brisé cette croûte, qui était de 35 à 40 millimètres d'épaisseur; j'ai décanté l'eau des chaudières, et j'ai trouvé le fond et toutes les parois tapissés d'une couche de glace contiguë de 20 à 25 millimètres d'épaisseur.

La surface était lisse, il n'y avait que par-ci par-là quelques légères rugosités; c'est à ces rugosités que se trouvaient attachées des houppes d'aiguilles de glace.

En janvier 1860 je fis de nouvelles expériences. Je pris trois chaudières en fonte, de 550 et 670 millimètres de diamètre, et un baquet en bois de 640 millimètres; je les remplis d'eau de la rivière, qui était à + 2 degrés : la température de l'atmosphère était de — 2 degrés dans la journée, elle descendit à — 5 degrés dans la nuit.

On plaça ces vases sur des supports de 200 millimètres de haut, afin de les environner d'une température égale de tous les côtés. Le lendemain, les quatre vases se trouvaient couverts d'une couche de glace de 120 à 140 millimètres d'épaisseur.

Les chaudières en fonte étaient couvertes d'une couche de glace de 20 millimètres aux parois et de 15 à 20 millimètres au fond; cette couche de glace était lisse et sans aspérités.

Le cuveau en bois n'avait qu'une couche d'environ 3 millimètres sur les parois et quelques houppes d'aiguilles. Sur le fond, il se trouvait quelques lames de glace isolées de 100 à 110 millimètres de longueur, 5 à 6 millimètres de largeur, et 1 à 2 millimètres d'épaisseur, garnies sur leurs bords de petites pointes de lances, implantées verticalement sur la grande lame, comme les dents d'une scie; ces dents ou aiguilles latérales avaient 5 à 6 millimètres de long sur 1 à 2 millimètres de large.

Ces expériences, répétées à plusieurs reprises, par un froid de — 6 à — 7 degrés, donnèrent toujours le même résultat.

« A savoir : *qu'après s'être recouverts d'une couche de glace à la surface, les vases se tapissaient aussi d'une couche de glace aux parois et au fond, comme cela était à prévoir; cette glace des parois est d'épaisseur différente, selon la conductibilité et le rayonnement des parois.* »

C'est ainsi que la cuve de bois avait la couche de glace plus mince sur les parois que les chaudières en fonte, et que sur son fond il n'y avait d'ordinaire que des aiguilles.

J'ai remarqué que les chaudières en fonte prenaient des couches de glace d'autant plus fortes que le froid extérieur était plus intense, que ces couches étaient toujours un peu plus fortes aux parois qu'au fond, et qu'une fois formées ces couches, mauvais conducteur du calorique, faisaient elles-mêmes fonction de parois isolantes et n'augmentaient guère d'épaisseur vers l'intérieur.

J'ai aussi remarqué que la surface des parois, ainsi que la surface intérieure de la couche de glace qui recouvrait le liquide, étaient quelquefois striées par des lignes fines, se croisant à angles de 30, 60 et 120 degrés.

Les petites mares d'eau de peu de profondeur se gèlent ordinairement en lames qui se croisent sous ces mêmes angles.

Pour bien observer la formation de la glace *au fond de l'eau*, j'avais pris des vases de fonte que j'avais placés dans un mélange réfrigérant de neige et de sel marin qui donna un froid de — 16 degrés.

L'air ambiant était de + 13 degrés et + 15 degrés.

L'eau était à 0 degré; alors, naturellement, il ne s'est pas produit de glace à la surface de l'eau, mais bien au fond des vases.

La congélation n'était pas toujours la même; une fois c'étaient des aiguilles qu'on voyait grandir sensiblement jusqu'à ce que la force ascensionnelle produite par leur pesanteur spécifique plus légère eût vaincu la faible adhésion de leur petite base; elles se détachaient alors et venaient nager à la surface.

Une autre fois, le fond et les parois se couvraient très-rapidement d'une couche mince de glace unie, rayée des mêmes lignes fines que j'ai déjà mentionnées en parlant des glaces formées aux parois des chaudières, ou bien d'une couche de glace spongieuse formée d'aiguilles entre-croisées, comme la glace du fond des rivières.

Il résulte de ces expériences, que comme cela *était à prévoir, chaque fois qu'une masse d'eau se refroidit au-dessous de* o *degré, et que les parois qui la renferment sont aussi à une température de moins de* o *degré, cette eau doit se geler tout aussi bien au fond qu'à la surface, et que si ordinairement elle ne gèle qu'à la surface, c'est que le fond de l'eau et les parois sont la plupart du temps à une température au-dessus de zéro.*

En effet, la terre, toujours à la température au-dessus de o degré, ne perd son calorique qu'à la surface, par rayonnement ou par contact de corps plus froids.

Non-seulement la terre, qui forme le fond et les parois des rivières ou de grands réservoirs d'eau, est très-mauvais conducteur du calorique, mais l'eau et la glace sont encore plus mauvais conducteurs.

La glace, spécifiquement plus légère que l'eau, vient toujours nager à sa surface, quand la force ascensionnelle, produite par sa pesanteur moindre, est parvenue à vaincre son adhésion avec le fond. Il a même été constaté qu'elle entraîne du fond de l'eau des corps plus lourds.

Le maximum de densité de l'eau étant non pas à o degré, mais bien à 4°,44, fait que toutes les grandes masses d'eau plus ou moins tranquilles, et même celles qui n'ont qu'un

mouvement contigu, non tourbillonnant, sont dans le fond à une température au-dessus de zéro, quand même l'eau est à zéro ou gelée à la surface.

En hiver, à une température de — 11 degrés et — 15 degrés, l'étang voisin de la forge de Niederbronn, qui n'a qu'un mètre de profondeur, est recouvert d'une couche de glace de 25 centimètres d'épaisseur, et cependant l'eau qui en découle est à + 3 degrés.

Par ce concours admirable de circonstances, les grandes masses d'eau ne gèlent jamais au fond, et lors même qu'il y a de la glace au fond de l'eau, elle finit par s'en détacher et par venir nager à la surface. S'il en était autrement, toutes nos mers, tous nos lacs, toutes nos grandes rivières ne seraient que des masses de glace qui ne dégèleraient jamais complétement.

Mais nous voyons aussi que chaque fois que l'eau est refroidie à 0 degré, et qu'elle trouve un fond également refroidi à 0 degré, elle se gèle tout aussi bien au fond qu'à la surface.

Il faut donc, pour produire de la glace au fond de l'eau, que celle-ci soit mise en mouvement, de manière que ses couches inférieures puissent être refroidies à 0 degré, que cette eau froide descende au fond de la rivière, qu'elle en refroidisse les parois et qu'elle trouve finalement, au milieu du mouvement, un point de repos où elle puisse exercer sa force d'adhésion, sa force de cristallisation.

Je m'explique sur cette contradiction apparente :

En effet, un corps étranger, un obstacle placé au milieu d'un courant d'eau, y produit deux effets différents : d'une part, il change la direction du liquide qui le frappe et lui donne un mouvement de rotation parfois assez fort pour former de véritables tourbillons; d'autre part, les molécules du liquide qui se trouvent immédiatement derrière l'obstacle passent à l'état de repos, et il y a des points stationnaires et immobiles.

Ce sont là les bonnes conditions pour la formation de la glace au fond des rivières.

Le mouvement tourbillonnant produit par les obstacles amène l'eau froide à o degré au fond du lit de la rivière, y refroidit les parois. Dès lors les molécules de l'eau, à peu près immobiles derrière l'obstacle, peuvent y exercer leur force d'adhésion et de cristallisation.

Mais il faut, pour produire ces effets, un froid intense et d'une certaine durée.

L'influence exercée par ces obstacles est évidente dans les diverses expériences que j'ai relatées; on la reconnaît dans les petites aspérités des planches non rabotées ou repiquées de Lenke, dans les cailloux du Rhin observés par Fargeaud, et les contre-forts du pont de l'Aar décrits par Hugi.

J'attribue donc, comme Arago, principalement la formation de la glace au fond de l'eau aux obstacles qui se trouvent dans le courant; mais pour moi, ces obstacles ne sont pas seulement des points d'appui pour les cristaux, mais d'une part ils servent à augmenter le mouvement de rotation, le mouvement de tourbillonnement qui fait descendre l'eau qui est à o degré jusqu'au fond de la rivière, et d'autre part ils produisent les points stationnaires au milieu du mouvement, où la force critallisante peut s'exercer.

J'ai parfaitement constaté l'influence de ces corps étrangers dans le canal d'amenée de l'usine de Zinsweiler.

Pendant l'hiver de 1829 la glace se formait au-dessous de l'eau, là où il y avait de grosses pierres, des racines ou des branches d'arbres qui plongeaient dans le canal. J'ai fait cesser presque entièrement la formation de cette glace en faisant enlever ces corps étrangers.

Il faut donc enlever, au moins pendant les plus grands froids et autant que faire se peut, les herses, les barres de fer près des vannes et écluses, et tous les corps qui peuvent occasionner un mouvement de tourbillonnement.

En résumé, on peut donc dire que :

1° L'eau qui est exposée à une température au-dessous de o degré dans un vase ou dans un réservoir dont les parois peuvent se refroidir facilement, commence toujours par se couvrir à la surface d'une légère couche de glace, ensuite les parois et le fond du vase se couvrent également d'une couche de glace.

2° L'épaisseur de cette couche est en raison directe de l'intensité du froid et en raison inverse de la conductibilité de ces parois; la couche de glace elle-même fonctionne comme paroi mauvais conducteur.

3° Il reste presque toujours au centre une certaine quantité d'eau qui, entourée de toute part par la glace, ne perd que difficilement son calorique latent et ne gèle pas. Il s'y maintient aussi très-souvent une bulle d'air qui s'est dégagée de l'eau pendant sa congélation. Mais il arrive parfois que par un froid intense et continu, la croûte supérieure vient à se gercer et que par les fissures le calorique de la masse centrale s'exhale; alors le tout se congèle et la surface prend une forme bombée ou bosselée, par l'expansion de la glace qui s'est formée au centre.

4° Les flaques d'eau ou les petites mares qui se trouvent sur les routes ou dans les champs se couvrent promptement d'une légère croûte de glace, puis elles se prennent en lames, qui se croisent à 30, 60 et 120 degrés, laissant entre elles des espaces vides; l'eau qui les avait remplies est absorbée par la spongiosité et la capillarité des terres environnantes et finit par se congeler.

5° Il en est tout autrement pour l'eau en grandes masses, car l'eau de 4°,44, tout spécifiquement plus pesante que celle à o degré, gagne le fond, tandis que l'eau de la surface continue à se refroidir et finit par se congeler.

6° Pour que la glace puisse donc se former au fond des grandes masses d'eau, il faut :

1 Que l'eau soit animée d'un mouvement assez rapide

pour vaincre la superposition par couches, suivant ses différences de pesanteur spécifique et pour amener au fond des couches froides, de manière que l'eau froide soit à 0 degré jusqu'au sol et que les parois inférieures, se refroidissant successivement, soient amenées également à 0 degré;

11. Qu'au milieu du courant se trouve un obstacle contre lequel le flot vienne se heurter.

En effet, chaque fois qu'il se trouve dans un courant un corps formant obstacle, le choc contre cet obstacle augmente le mouvement de rotation du courant et peut même le faire passer à l'état de tourbillon; mais il ne faut point perdre de vue que derrière cet obstacle il existe un espace où l'eau se trouve dans un repos parfait, si bien que quand le corps qui fait obstacle est d'un volume considérable, il y a souvent du sable et même des cailloux qui viennent se déposer à cet endroit et y former un delta.

C'est là que vient se former la glace du fond, le *grundeis*, dont l'adhérence augmente graduellement le volume de l'obstacle et de l'effet produit jusqu'au moment où, sollicitée par sa pesanteur spécifique moindre, la glace se détache et se porte à la surface de l'eau.

Dans la séance du 3 mai 1864, M. le professeur Bertin a présenté à la Société d'Histoire naturelle de Strasbourg un Mémoire sur la polarisation de la lumière par la glace, duquel il résulte que la glace formée au fond de l'eau polarise la lumière de la même manière que la glace formée à la surface.

Il y a un très-bon article sur la glace, par L.-F. Kæmtz, dans l'*Encyclopédie* de Ersch et Gruber.

Il donne la pesanteur spécifique de la glace d'après :

Kraft..........	0,905
Irwin.........	0,937
Scoresby.......	0,9146; 0,9166; 0,9253
Royer et Dumas.	0,950
Osonn.........	0,9268.

Thomson, dans sa *Chimie*, donne 0,2900, qui est à peu près la moyenne de tous ces chiffres.

Pour la forme du cristal de la glace, Haüy avait cru devoir la déduire de l'octaèdre (1).

Brewster (2) admet des hexaèdres terminés par trois plans.

Héricart de Thury (3) admet le prisme hexaèdre.

Clarke (4), dans un travail qui paraît très-exact, admet des rhomboèdres à angles de 120 et 60 degrés.

Ce travail est confirmé par Marx et Brewster (*Annales de Poggendorff*, t. XXXII, p. 399).

Il nous paraît aussi corroboré par les lignes croisées à 30, 60 et 120 degrés, que nous avons observées et dont nous donnons la reproduction.

Voir aussi Scoresby : *Cristallisation de la neige*, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII.

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DU CHLORURE ET DU BROMURE D'ACÉTYLE;

PAR M. H. GAL.

L'étude de ces composés présentait un certain intérêt, car, faite concurremment avec celle des dérivés correspondants de l'aldéhyde, elle permettait de vérifier si les formules attribuées à l'aldéhyde et au bromure d'acétyle étaient bien celles qu'il fallait donner à ces substances.

On considère généralement l'aldéhyde comme de l'hydrure d'acétyle, et on lui donne pour formule $C^4H^3O^2, H$, celle du bromure d'acétyle étant $C^4H^3O^2, Br$.

(1) 3e édit., t. I, p. 256.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. VII, p. 509.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 156.
(4) *Transactions of the philosophical Society of Cambridge*, t. I, p. 213.

Si cette hypothèse est vraie, si c'est le même groupement moléculaire qui, combiné au brome ou à l'hydrogène, donne naissance à l'aldéhyde ou au bromure d'acétyle, il est évident qu'on devrait obtenir deux substances identiques en remplaçant dans ces composés tous les équivalents d'hydrogène par un nombre égal d'équivalents de brome.

Il est bien certain que, ces deux produits obtenus, la question serait résolue; suivant qu'ils seraient semblables ou dissemblables, l'aldéhyde et le bromure d'acétyle appartiendraient ou n'appartiendraient pas à une même série.

Ainsi que l'indique le titre de ce Mémoire, je ne m'occuperai dans ce travail que de l'étude de quelques substances obtenues par la substitution du brome et du chlore à l'hydrogène contenu dans le chlorure ou le bromure d'acétyle.

Les composés que je suis parvenu à préparer sont les suivants :

$C^4H^2BrO^2, Br$...	Bromure d'acétyle	monobromé.
$C^3HBr^2O^2, Br$...	»	bibromé.
$C^4Br^3O^2, Br$....	»	tribromé.
$C^4H^2ClO^2, Cl$...	Chlorure d'acétyle	monochloré.
$C^4H^2BrO^2, Cl$...	»	monobromé.
$C^4H^2ClO^2, Br$...	Bromure d'acétyle	monochloré.

Avant d'exposer brièvement l'histoire de ces substances, qu'il me soit permis de donner quelques détails sur un nouveau procédé de préparation du bromure d'acétyle, qui, quoique peu différent en théorie de ceux indiqués jusqu'ici, fournit cependant dans la pratique de bien meilleurs résultats.

Préparation du bromure d'acétyle. — Le moyen généralement employé pour obtenir le bromure d'acétyle consiste à faire réagir le perbromure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable. La formule de la réaction est la

suivante :

$$C^4H^4O^4 + PhBr^5 = PhO^2Br^3 + HBr + C^4H^3O^2Br.$$

On voit que sur 5 équivalents de brome un seul est employé à la formation du corps cherché. De plus, la préparation du perbromure de phosphore est très-laborieuse, et la séparation du bromure d'acétyle du bromoxyde de phosphore n'est pas toujours complète. Après diverses tentatives pour trouver un nouveau procédé, je me suis arrêté au suivant comme donnant de très-bons résultats.

J'introduis dans une cornue 3 équivalents d'acide acétique cristallisable et 2 équivalents de phosphore rouge, je verse ensuite par un tube effilé 6 équivalents de brome. La réaction est très-vive et la décoloration de chaque goutte de brome instantanée. Il se dégage de l'acyde bromhydrique, et l'on obtient en même temps de l'acide phosphoreux et du bromure d'acétyle qu'il est facile de séparer par la distillation. Plus de la moitié du brome employé sert à la formation du bromure d'acétyle, car avec 240 grammes de brome, 90 grammes d'acide acétique cristallisable et 33 grammes de phosphore, j'ai obtenu 140 grammes de bromure d'acétyle bouillant à 81 degrés.

Bromure d'acétyle monobromé $C^4H^2BrO^2, Br$.— Si l'on introduit dans un tube scellé à la lampe 6 grammes de bromure d'acétyle pour 8 grammes de brome et que l'on chauffe au bain-marie, la décoloration est presque instantanée; mais aussi il arrive souvent, précisément à cause de la rapidité avec laquelle s'effectue la réaction, que les tubes font explosion. Pour se mettre à l'abri de ce danger, il faut maintenir pendant quelque temps la température entre 50 et 60 degrés et avoir soin de déboucher une ou deux fois le tube pour permettre au gaz bromhydrique de s'échapper. La réaction est terminée dans ces conditions au bout de quelques heures.

Lorsque la décoloration est complète, on verse le con-

tenu des tubes dans une cornue et l'on distille ; il se dégage un peu d'acide bromhydrique resté en dissolution et la température s'élève rapidement jusqu'à 151 degrés ; la plus grande partie du liquide passe entre 151 et 153 degrés. J'ai analysé cette portion :

0,631 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont fourni 0,279 d'acide carbonique et 0,068 d'eau.

0,254 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,471 de bromure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

C........	12,1
H.......	1,2
Br.......	79,0

La formule $C^4H^2Br^2O^2$ exige

C........	11,90
H........	0,99
Br.......	79,20

Le bromure d'acétyle monobromé ainsi préparé est un liquide que l'on peut obtenir incolore par l'agitation avec le mercure, mais qui, redistillé, prend une teinte jaunâtre. Son odeur rappelle celle du bromure d'acétyle ; il fume à l'air humide ; versé dans l'eau, il tombe au fond de ce liquide et reste quelque temps sans s'y dissoudre, même par l'action de la chaleur. Lorsque avec le temps la dissolution s'est effectuée, on trouve que la liqueur renferme de l'acide bromhydrique et de l'acide monobromacétique. On peut se procurer facilement ce dernier corps en beaux cristaux, en abandonnant à l'air une certaine quantité de bromure d'acétyle monobromé. Au bout de vingt-quatre heures environ, on peut décanter la partie liquide, et l'on obtient des cristaux qui, desséchés par la pression entre des doubles de papier joseph, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

0,4295 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de

cuivre ont donné 0,266 d'acide carbonique et 0,079 d'eau.

0,312 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,423 de bromure d'argent.

Ces résultats conduisent à la composition en centièmes :

C........	16,9
H........	2,1
Br.......	57,7

La formule $C^4H^3BrO^4$ exige

C........	17,27
H........	2,15
Br.......	57,55

Le bromure d'acétyle monobromé attaque vivement l'alcool; de l'acide bromhydrique se dégage, et le liquide, traité avec une eau faiblement alcaline, laisse déposer une huile dont l'odeur est des plus irritantes. Ce composé, lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium fondu, bout à 159 degrés. L'analyse lui a assigné la composition de l'éther monobromacétique.

La formule suivante rend compte de la réaction :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^2BrO^2Br = HBr + C^8H^7BrO^4.$$

Bromure d'acétyle bibromé $C^4HBr^2O^2, Br$. — Ce composé est isomère avec le bromal; il bout à 194 degrés. On l'obtient en chauffant à 150 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, 1 équivalent de bromure d'acétyle monobromé et 2 équivalents de brome; la réaction s'effectue lentement et n'est complète qu'au bout de plusieurs jours. Si on distille alors le contenu des tubes, la température s'élève rapidement à 194 degrés et presque tout passe à cette température.

Ce liquide, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

0,771 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont fourni 0,240 d'acide carbonique et 0,034 d'eau.

0,302 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont fourni 0,604 de bromure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

C........	8,2
H........	0,4
Br.......	85,2

La formule $C^4HBr^3O^2$ exige

C........	8,5
H........	0,3
Br.......	85,4

Le bromure d'acétyle bibromé est incolore; il fume à l'air; versé dans l'eau, il tombe au fond de ce liquide et ne s'y dissout que lentement, même à la température de l'ébullition. La potasse l'attaque vivement. A l'air il ne donne pas de cristaux.

Traité par l'alcool, il donne naissance à une réaction des plus vives; de l'acide bromhydrique se dégage, et on peut séparer de la liqueur, au moyen du carbonate de soude, un liquide pesant, d'une odeur aromatique et légèrement irritante. Ce liquide, lavé à l'eau, distillé, puis desséché sur du chlorure de calcium, bout à 194 degrés. L'analyse lui a assigné la composition de l'éther bibromacétique.

Bromure d'acétyle tribromé $C^4Br^3O^2, Br$. — Lorsqu'on chauffe vers 200 degrés et dans des tubes scellés à la lampe le composé précédent avec du brome en excès, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, on obtient le bromure d'acétyle tribromé, que l'on purifie en le distillant et en ne recueillant que ce qui passe entre 220 et 225 degrés.

Ce corps est liquide et présente une teinte jaunâtre; il fume à l'air. Il n'est attaqué par l'eau que difficilement. A la longue, cependant, il donne de l'acide bromhydrique

et de beaux cristaux incolores qui ne sont autres que de l'acide tribromacétique.

L'alcool l'attaque vivement avec formation d'acide bromhydrique et d'éther tribromacétique. Ce dernier composé bout vers 225 degrés et possède une odeur très-agréable.

Chlorure d'acétyle monochloré $C^4H^2ClO^2,Cl$. — Ce composé a déjà été obtenu par M. Wurtz en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'acétyle. J'ai songé à le préparer en traitant l'acide monochloracétique par le perchlorure de phosphore. On sait que c'est par l'action de ce composé sur l'acide acétique cristallisable $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ que M. Cahours a obtenu le chlorure d'acétyle; il était naturel de penser qu'en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide monochloracétique $\left.\begin{matrix}C^4H^2ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$, on obtiendrait du chlorure d'acétyle monochloré. C'est ce qui a lieu en effet, mais il se forme en même temps de l'oxychlorure de phosphore, et, ces deux corps bouillant à la même température, leur séparation est impossible.

J'ai pensé alors à employer le protochlorure de phosphore. Dans ces conditions, il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'acétyle monochloré et de l'acide phosphoreux. La réaction peut se représenter par l'équation suivante :

$$3C^4H^3ClO^4 + 2PhCl^3 = 3C^4H^2ClO^2,Cl + 3HCl + 2PhO^3.$$

La séparation de ces composés se fait facilement par la distillation, et l'on obtient un liquide incolore bouillant à 110 degrés; il fume à l'air en répandant des vapeurs très-irritantes.

Son analyse a donné les résultats suivants :

0,911 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont donné 0,147 d'eau et 0,716 d'acide carbonique.

0,225 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont fourni 0,564 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes:

C........	21,4
H.......	1,7
Cl.......	62,4

La formule $C^4H^2Cl^2O^2$ exige

C........	21,2
H.......	1,8
Cl.......	62,8

Le chlorure d'acétyle monochloré est identique avec le chlorure de glycolile : traité par une dissolution bouillante de potasse, il donne en effet de l'acide glycolique. Si on le projette dans l'eau, il y a une vive réaction et formation d'acide chlorhydrique et d'acide monochloracétique. Le meilleur moyen pour obtenir cet acide, c'est d'abandonner à l'air du chlorure d'acétyle monochloré : au bout de peu de jours la liqueur se prend en une masse cristalline qui est constituée par de l'acide monochloracétique.

L'alcool attaque aussi vivement le chlorure d'acétyle monochloré. En saturant la liqueur par le carbonate de soude, on obtient du chlorure de sodium et un liquide bouillant à 145 degrés, qui n'est autre que l'éther monochloracétique.

Chlorure d'acétyle monobromé $C^4H^2BrO^2,Cl$. — Si l'on chauffe dans des tubes scellés, à la température de 100 degrés, 1 équivalent de chlorure d'acétyle pour 2 équivalents de brome, on obtient en brisant la pointe du tube un dégagement d'acide chlorhydrique, et il reste dans le tube un liquide bouillant à 151 degrés, qui est le bromure d'acétyle monobromé que j'ai déjà décrit. Il fallait donc trouver un autre moyen pour obtenir les dérivés bromés du chlorure d'acétyle.

Le protochlorure de phosphore devait se comporter avec l'acide monobromacétique de la même manière qu'avec l'acide monochloracétique : c'est ce qui a lieu. En effet, si l'on met dans une cornue 3 équivalents d'acide monobromacétique et 2 équivalents de protochlorure de phosphore et que l'on distille, on obtient un liquide bouillant entre 133 et 135 degrés : c'est le chlorure d'acétyle monobromé, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

0,519 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont donné 0,106 d'eau et 0,284 d'acide carbonique.

0,190 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont donné 0,397 de chlorure et de bromure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

H........	1,2
C........	14,9
Cl + Br...	72,7

La formule $C^4H^2BrO^2Cl$ exige

H........	1,3
C........	15,2
Cl + Br...	73,3

Ce composé fume à l'air en répandant d'épaisses fumées ; il est incolore lorsqu'on vient de le préparer, mais il prend avec le temps une coloration rosée.

Abandonné à l'air humide, il dégage de l'acide chlorhydrique et donne naissance à de beaux cristaux d'acide monobromacétique. Traité par l'alcool, le chlorure d'acétyle monobromé donne naissance à une réaction très-vive ; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther monobromacétique, liquide d'une odeur très-irritante et bouillant à 159 degrés.

Bromure d'acétyle monochloré $C^4H^2ClO^2, Br$. — Ce composé est isomère avec le précédent et présente avec lui

la plus grande ressemblance; son point d'ébullition et toutes ses propriétés physiques sont les mêmes, mais les propriétés chimiques de ces deux corps sont bien différentes. Ainsi, abandonnés à l'air humide, l'un donne de l'acide bromhydrique et de l'acide monochloracétique, l'autre de l'acide chlorhydrique et de l'acide monobromacétique. Ils sont tous les deux attaqués très-vivement par l'alcool ; mais tandis que celui-ci fournit de l'acide bromhydrique et de l'éther monochloracétique, celui-là produit de l'acide chlorhydrique et de l'éther monobromacétique.

Le mode de préparation du bromure d'acétyle monochloré est calqué sur les procédés employés pour obtenir les composés déjà décrits; mais, au lieu d'employer le protobromure de phosphore tout préparé, j'ai fait usage du procédé suivant : j'ai mis dans une cornue 3 équivalents d'acide monochloracétique et 2 équivalents de phosphore rouge, j'ai versé ensuite par un tube effilé 6 équivalents de brome. L'action est très-vive, et par la distillation on obtient un liquide incolore qui est du bromure d'acétyle monochloré, ainsi que l'a prouvé son analyse.

En effet, 0,841 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont donné 0,465 d'acide carbonique et 0,113 d'eau.

0,325 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont fourni 0,682 de bromure et de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

C........	15,0
H........	1,4
Cl + Br...	73,0

La formule $C^4H^2ClO^2Br$ exige

C........	15,2
H........	1,3
Cl + Br...	73,3

En étudiant l'action de l'eau sur le bromure d'acétyle tribromé, j'ai fait voir que cette substance se transformait dans ces conditions en acide tribromacétique. Ce corps n'ayant pas encore été obtenu, je pense qu'il est utile de donner quelques détails sur ses propriétés.

Acide tribromacétique $C^4Br^3HO^4$. — Les cristaux obtenus en traitant par l'eau le bromure de tribromacétyle sec, ou en abandonnant à l'air ce composé, fondent à 135 degrés et bouillent à 250 degrés. Leur analyse a donné les résultats suivants :

1,178 de substance brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre ont fourni 0,382 d'acide carbonique et 0,051 d'eau.

0,393 de substance traités par la potasse, puis par l'azotate d'argent, ont fourni 0,749 de bromure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

C........	8,88
H........	0,5
Br.......	81,0

La formule $C^4Br^3HO^4$ exige

C........	8,88
H........	0,3
Br.......	80,8

L'acide tribromacétique donne avec la potasse une réaction analogue à celle de l'acide trichloracétique. Ce dernier, traité par les alcalis, fournit du formiate et du chloroforme ; l'acide tribromacétique donne du formiate et du bromoforme. On a en effet

$$C^4Br^3HO^4 + KO,HO = KOC^2HO^3 + C^2HBr^3.$$

Dans toutes les expériences qui précèdent, il faut éviter avec soin de toucher avec les doigts ces substances ; elles occasionnent toutes des brûlures très-douloureuses, provenant de leur transformation à l'air en acides énergiques.

CINQUIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (*);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.
(PARTIE EXPÉRIMENTALE EN COMMUN AVEC M. PAUL DUPRÉ.)

TRAVAIL ET FORCES MOLÉCULAIRES.

SECONDE PARTIE.

TRAVAIL DE RÉUNION OU DE SÉPARATION DE DEUX SURFACES FORMÉES PAR UNE MÊME SUBSTANCE OU PAR DES SUBSTANCES DIFFÉRENTES. FORCE DE CONTRACTION DES SURFACES LIQUIDES.

170. Avant d'aborder la question importante qui doit être traitée dans cette seconde partie, je vais donner sur le frottement au départ dans les liquides quelques notions sur lesquelles j'aurai besoin de m'appuyer, me réservant de traiter dans un autre Mémoire ce sujet d'une façon plus complète.

Le frottement de deux couches liquides est évidemment proportionnel à la surface, car ce qui s'applique à une unité s'applique à toute autre ; ici d'ailleurs, contrairement à ce qui arrive pour les solides, la pression *totale* est proportionnelle à la surface pour toute l'étendue dans laquelle la tension demeure invariable. De plus, l'observation a fait admettre, depuis longtemps déjà, que le frottement croît avec la vitesse, et on le regarde comme indépendant de la pression. Cette dernière loi a été vérifiée d'abord par Dubuat en

(*) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 185; le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire t. IV, p. 426; le quatrième Mémoire, t. V, p. 438; la première Partie du cinquième Mémoire, t. VI, p. 274.

employant des variations de charge que Darcy déclare avec raison insuffisantes, en présence de la pression atmosphérique, pour arriver à des résultats certains; aussi ce savant s'est-il empressé de faire de nouvelles expériences dans lesquelles la charge passe de 1 à 2 atmosphères. Mais Darcy lui-même est tombé sans le savoir dans la faute qu'il reproche à son devancier; car, dans un liquide, l'attraction au contact presse l'une contre l'autre les deux couches frottantes avec une force en présence de laquelle la pression atmosphérique est négligeable; pour l'eau, cette force est de 7000 atmosphères, et on ne peut guère la faire varier d'une quantité appréciable par des charges artificielles; ce n'est qu'en modifiant la température qu'un tel résultat peut être obtenu avec facilité. Il est à peu près certain, suivant moi, que le frottement augmente avec la pression, mais, dans les cas ordinaires, on peut continuer à ne tenir aucun compte des variations de charge qui sont négligeables en présence de l'attraction au contact.

171. Si l'on conçoit que la vitesse diminue de plus en plus et tende vers zéro, la force de frottement diminuera aussi de plus en plus et tendra vers une certaine limite qui n'est autre chose que le frottement au départ. Soit f la valeur de cette force par mètre carré : elle est la seule nécessaire à connaître dans les études qui vont suivre; cherchons à la déduire des expériences déjà faites.

Quand un tuyau horizontal de longueur l et de rayon R met en communication deux réservoirs où un liquide de densité D s'élève à un même niveau, il y a équilibre. *En l'absence de tout choc et de toutes vibrations*, l'équilibre subsistera si l'on ajoute peu à peu du liquide dans l'un des réservoirs jusqu'à une certaine charge h_1 capable de commencer à vaincre les frottements. Concevons dans le tuyau un filet de section s ayant pour périmètre c; la force qui tend à le mouvoir est Dsh_1, et la force de frottement qui s'y oppose est clf; à égalité de section, la colonne h_1 mettra

donc en mouvement d'abord le filet pour lequel c sera un minimum; ainsi l'attention doit se porter, pour les tuyaux cylindriques que nous considérons seuls ici, exclusivement sur des filets à bases circulaires, et l'on est conduit à la relation

$$\pi D r^2 h_1 \geqq 2\pi r l f$$

ou, en simplifiant,

$$D r h_1 \geqq 2 l f. \tag{300}$$

Le second membre est constant; pour avoir le filet qui partira avant les autres sous la charge minimum h_1, il faut donc donner à r sa plus grande valeur R et adopter le signe de l'égalité. La distance ε, à laquelle l'attraction de la paroi peut modifier l'attraction au contact, est négligeable par rapport à R et on arrive pour déterminer f à la relation

$$f = \frac{DR h_1}{2 l}. \tag{301}$$

Pour l'eau on a $D = 1$. Si dans la formule de Prony

$$u = 26{,}79 \sqrt{\frac{2Rh}{l}} - 0{,}025, \tag{302}$$

employée pour calculer la vitesse moyenne, on fait tendre u vers o, h tend vers h_1 et on a

$$\frac{2R h_1}{l} = \left(\frac{0{,}025}{26{,}79}\right)^2, \tag{303}$$

et par suite

$$f = 0{,}00000022. \tag{304}$$

f est exprimé en milliers de kilogrammes; la pression due à l'attraction au contact, exprimée de la même manière, est 70000; ainsi, dans l'eau, le coefficient de frottement au départ a pour valeur

$$K = 0{,}000000000003. \tag{305}$$

172. On comprend facilement que ces déterminations premières méritent très-peu de confiance, étant basées sur une formule empirique que Darcy conteste. Les formules qu'il propose de lui substituer sont plus approchées pour les vitesses supérieures à 0,1, mais il déclare lui-même qu'elles ne peuvent être appliquées aux faibles vitesses, et cela est évident même avant leur comparaison avec les expériences, car elles donnent pour limite $h_1 = 0$ quand on fait tendre la vitesse vers zéro.

Quoique Darcy paraisse moins sûr de ses résultats relatifs aux faibles vitesses, j'ai cherché cependant à m'en servir pour trouver f. Le tableau page 47 de ses *Recherches expérimentales relatives au mouvement de l'eau dans les tuyaux* (Mallet-Bachelier, 1857) fait connaître, pour un tuyau de fer étiré de 0,0122 de diamètre et 114,18 de longueur, les charges employées et les vitesses moyennes obtenues dans plusieurs séries d'expériences :

$h = 0,103$	0,212	0,353	0,608	0,869
$u = 0,0344$	0,0718	0,117	0,147	0,169

J'ai construit une courbe qui, prolongée de sentiment, m'a donné $h_1 = 0,08$; j'en ai conclu

$$(306)\qquad f = \frac{Rh_1}{2l} = 0,0000021, \quad K = 0,00000000003.$$

Ce résultat est dix fois plus grand que celui que j'ai déduit de la formule usuelle. Il est le même que celui que j'ai tiré de la courbe relative à un tuyau de plomb de 52,44 de longueur et de 0,014 de diamètre, dont parle Darcy à la page 49. Mais des tuyaux de plomb de plus grands diamètres, expérimentés par lui et par Dubuat, m'ont rapproché du chiffre précédent. Toutefois, comme il est naturel de penser que la mesure du frottement doit se faire avec plus d'exactitude là où il se fait plus sentir, j'adopterai provisoirement les valeurs (306) jusqu'à ce que nous ayons effectué les expériences spéciales que nous comptons faire

et dans lesquelles nous éviterons l'emploi, sur les divers points de la section du tuyau, de pressions qui diffèrent de quantités non négligeables par rapport à h_1. Nous utiliserons principalement deux méthodes, dont la première ne différera de la précédente qu'en ce que nous nous servirons de tubes très-petits pour faire prédominer les frottements. Dans la seconde, nous déterminerons le poids d'une lame solide, plane par exemple, d'abord sèche, puis retirée de l'eau avec une vitesse qui, augmentant le frottement, lui fera entraîner une couche liquide plus épaisse. Avant la pesée, on laissera la lame s'égoutter verticalement, son bord inférieur posé sur un corps absorbant. La couche diminuera d'abord, parce que l'attraction terrestre fera descendre les molécules dans son intérieur; mais lorsque son poids égalera en chaque point le frottement au départ, l'équilibre s'établira et la balance fournira la valeur de cette quantité, pourvu qu'on ait empêché l'erreur due à l'évaporation. On s'assurera que le temps a été assez long au moyen d'expériences dans lesquelles un accroissement devra être sans effet. Comme il s'agit d'une première étude, il est permis de ne pas tenir compte de l'épaisseur dans laquelle le solide, exerçant une attraction sensible, peut modifier le frottement; l'emploi de solides variés pourra servir d'ailleurs à montrer qu'elle est vraiment négligeable. Toutefois, l'examen détaillé de cette question laisse craindre pour la couche finale un poids *moindre* que celui qui correspond au frottement au départ; les expériences éclairciront ce point. Il en sera fait aussi dans lesquelles la plaque formera avec l'horizon des angles divers et sur les surfaces à courbures très-prononcées.

TRAVAIL ET FORCE DE RÉUNION OU DE SÉPARATION.

173. Dans ce qui va suivre je prendrai, à moins que je n'avertisse du contraire, pour unités le millimètre et le

milligramme, afin d'exprimer plus commodément les quantités très-petites dont il sera question.

J'ai fait connaître dans la première Partie la manière de calculer le travail de désagrégation complète. Ici, au lieu de considérer les molécules isolément, je vais supposer que les parties du corps qu'on veut séparer ont pour épaisseur la distance ε, à laquelle l'attraction cesse d'être sensible, ou une épaisseur plus grande, et que les surfaces de séparation possèdent des dimensions assez considérables pour qu'on puisse négliger ce qu'il y a d'incomplet dans les actions vers les bords. La séparation ou la réunion peuvent être opérées de bien des manières; mais, pourvu qu'on fasse abstraction des frottements et qu'il n'y ait pas de chocs, le travail dépensé ou produit est toujours le même : prétendre le contraire, ce serait évidemment nier le principe de l'équivalence et admettre le mouvement perpétuel. Je vais examiner d'une manière spéciale, à cause des conséquences utiles où cela conduit, deux modes particuliers de séparation.

Séparation perpendiculaire. — Pour séparer perpendiculairement une couche liquide d'un millimètre carré, il faut vaincre d'abord une force très-grande $A = 70\,000\,000$ dans le cas de l'eau, et que mon théorème sur l'attraction au contact (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1864) permet de calculer pour un corps quelconque. Mais, à mesure que l'éloignement se produit, cette force diminue si rapidement, qu'à la distance ε excessivement petite elle devient tout à fait négligeable. Si l'on appelle a la force à la distance x, le travail total $2F$ a pour valeur

$$(309) \qquad 2F = \int_0^\varepsilon a\,dx;$$

a passe de A à o pendant que x passe de o à ε. L'intégrale est moindre que $A\varepsilon$, puisque l'attraction décroît très-vite;

on a donc, en appelant θA l'attraction moyenne,

$$(310) \qquad \theta A \varepsilon = 2F,$$

et θ est de beaucoup inférieur à l'unité. On tire de cette équation

$$(311) \qquad \varepsilon = \frac{2F}{\theta A} > \frac{2F}{A}.$$

A est connu, la valeur de F sera donnée plus loin. L'inégalité précédente fournit donc une première limite ε_1 de la quantité ε, jusqu'ici entièrement inconnue. Pour l'eau, par exemple, elle surpasse beaucoup $\frac{2}{10000000}$.

Remarque. — En toute rigueur l'attraction s'étend jusqu'à l'infini, et quelques explications sont nécessaires pour justifier complétement l'emploi que je fais de la quantité ε introduite depuis longtemps dans la science. Pour un corps quelconque, l'attraction exercée sur une molécule par un filet qui s'étend depuis la distance $x < \varepsilon$ jusqu'à la distance $\lambda > \varepsilon$ peut toujours être considérée comme la somme de l'action de x à ε et de l'action de ε à λ; si on appelle ω l'intégrale des actions de cette dernière espèce négligées dans le calcul, il suffit d'écrire cette quantité dans les relations que ce Mémoire contient pour les rendre exactes sous ce rapport. La valeur de ω, que je supprime parce qu'elle est au-dessous des erreurs qui résultent des données expérimentales, dépend du choix de ε. Avec une valeur ε_1 trop faible, ω surpasse les erreurs dues aux expériences et l'on a une *limite inférieure* du nombre *qu'il convient de choisir pour ε eu égard à l'état actuel de la science*; si l'on peut montrer que, pour une autre valeur ε_2, ω est moindre que les erreurs provenant des expériences, on a ce que j'appellerai une *limite supérieure*. Le même degré d'exactitude ne peut pas être obtenu dans des expériences diverses; cela rend nécessaire une discussion quelquefois très-épineuse, qui est heureusement inutile dans une première approximation,

parce qu'on n'emploie que des limites fort éloignées, mais qui pourra rendre de plus en plus difficiles les approximations successives; ici, comme en Astronomie, des observations plus précises forceront à tenir compte de quantités négligées avec raison jusque-là.

Dans ce qui précède et dans ce qui va suivre, j'ai souvent employé et j'emploierai encore, comme on le fait généralement, les intégrations, quoique les corps soient des systèmes matériels *discontinus*; cela revient à supposer les distances des centres des molécules voisines extrêmement petites par rapport aux autres quantités considérées, par rapport à ε par exemple. En admettant, avec presque tous les savants, ce *postulatum* dont on verra plus loin des conséquences imprévues très-bien vérifiées par expériences, on est conduit à considérer l'emploi des intégrations comme ne pouvant causer que des erreurs insensibles. Il en est de même du partage des corps en très-petites portions dont je me suis servi dans l'étude de l'attraction au contact et de la désagrégation totale : lorsqu'une molécule est coupée par l'un des plans menés, on peut la négliger ou mieux l'attribuer à la tranche à laquelle elle appartient en plus grande partie. L'emploi des méthodes *infinitésimales* doit d'ailleurs être considéré dans toutes ces questions comme fournissant une *limite* plus facile à calculer que le *résultat* qui correspond à des divisions *très*-petites et non *infiniment* petites; l'erreur qui en provient est négligeable, et, sans ces méthodes, une partie notable des progrès qui s'accomplissent deviendrait impossible.

174. Du paragraphe précédent il résulte que le partage de 1 kilogramme d'un corps en n tranches d'épaisseur ε exigerait un travail total $2Fns$ (on néglige 1 par rapport à n, et s est la base du corps supposé cubique) ou $\frac{2F}{\varepsilon}v$ ou encore

Ainsi, *le travail total de séparation en tranches d'épaisseur* ε *est, pour* 1 *kilogramme, égal au produit de l'attraction moyenne de* 0 *à* ε *par le volume.*

Son rapport θ *avec le travail de désagrégation complète est le même que celui qui existe entre l'attraction moyenne et l'attraction au contact.*

Si du corps considéré on détachait une tranche d'épaisseur moindre, $\frac{1}{2}\varepsilon$ par exemple, le travail dépensé $2F_1$ serait moindre que $2F$, et, en répétant cette opération, la dépense serait $4F_1$. Le même résultat pourrait être obtenu en détachant d'abord une tranche d'épaisseur ε que l'on partagerait ensuite en deux au moyen d'un travail $2F_2$ évidemment moindre que $2F_1$. La dépense finale devant être la même, on en conclut

$$F_1 = \frac{F + F_2}{2}.$$

175. *Séparation par glissement.* — Quand deux masses liquides de même nature sont en contact par des faces planes de 1 millimètre carré, au lieu de les séparer d'un seul coup comme dans les paragraphes qui précèdent, on peut au contraire faire glisser l'une sur l'autre les surfaces de contact et séparer seulement à la fois une file de molécules d'un millimètre de longueur en avant et une autre en arrière. En faisant abstraction du frottement tout à fait négligeable ici (*voir* les n°s 170, 171, 172) pourvu que la vitesse soit très-faible, et qui est d'ailleurs étranger à la question, cette séparation exige une force qui, multipliée par le chemin parcouru 1, doit donner pour travail $2F$, comme dans le cas précédent. De là on conclut que :

La quantité F *représente tout à la fois le travail de séparation par millimètre carré mis à nu et la force nécessaire par millimètre de longueur pour opérer la séparation par voie de glissement.*

Pourvu qu'on fasse abstraction du frottement, ce théorème s'applique aux solides aussi bien qu'aux liquides, et à deux substances différentes aussi bien qu'à deux parties d'un même corps.

176. *Théorème fondamental.* — Lorsque, dans une masse liquide, les molécules se meuvent *sans que l'étendue de la surface varie,* il n'y a de dépensé que le travail dû aux frottements et dont nous continuerons à faire abstraction. Mais *le travail dépensé ou produit quand la surface croît ou décroît de* Δs *sans chocs égale toujours la force de réunion* F *multipliée par la variation de surface*

$$F\Delta s; \tag{313}$$

car on peut toujours passer d'une forme à une autre en séparant *perpendiculairement ou par glissement* des parties qu'on réunit ensuite entre elles et avec les portions de la surface qui doivent être renflées. Or, d'après ce qui précède, les surfaces créées ou réunies dans une telle opération causent finalement une perte ou un gain de travail qui est bien le produit de l'accroissement ou de la diminution définitive de surface par la force de réunion.

De là il résulte que toute masse liquide tend à prendre une surface minimum et par conséquent sphérique; si l'on supprime les obstacles qui l'en empêchent, (313) exprime le travail qui est alors produit par l'attraction. Par exemple, deux sphères liquides de rayon r qui se touchent par un point ont pour surface totale $8\pi r^2$, et, après leur réunion en un seul globule de rayon $r' = r\sqrt[3]{2}$, la surface est devenue $4\pi r^2\sqrt[3]{4}$; il en résulte que le travail total de réunion a pour valeur

$$4\pi r^2 F(2-\sqrt[3]{4});$$

en kilogrammètres ce serait

$$\frac{4\pi r^2 F(2-\sqrt[3]{4})}{1\,000\,000}. \tag{314}$$

On arrive aux lois suivantes :

1° Le travail total de réunion de deux globules égaux et sphériques est proportionnel au carré du rayon ;

2° Il est proportionnel à la force de réunion.

177. *Force de contraction des surfaces liquides.* — Dans la théorie mécanique de la chaleur on constate souvent l'existence et la valeur d'un travail avant d'étudier la force qui le produit ; la supériorité de cette marche, mise en usage surtout dans la science nouvelle, tient à ce qu'il est presque toujours plus facile d'apercevoir les effets que les causes. Elle vient de nous conduire à reconnaître que la surface d'un liquide ne peut décroître sans qu'un travail $F\Delta s$ soit produit, et comme il ne peut exister de travail sans force, il faut en conclure que la couche superficielle dans un liquide jouit d'une force de contraction qui tend sans cesse à la faire décroître. Si l'on applique ce qui a été dit dans le n° 175, sur la séparation par glissement, à deux lames mouillées au moyen de couches d'un même liquide dont l'épaisseur surpasse ε, on voit que cette force de contraction est F par unité de longueur ; cela résulte aussi de ce que le travail est $F\Delta s$; car, si on appelle F_1 la force cherchée et si on décompose la surface en éléments ω, on trouve pour travail total

$$(315) \qquad \Sigma F_1 d\omega = F_1 \Delta s = F \Delta s.$$

Il est facile d'en montrer expérimentalement l'existence et d'en obtenir une première mesure en réalisant la séparation par glissement.

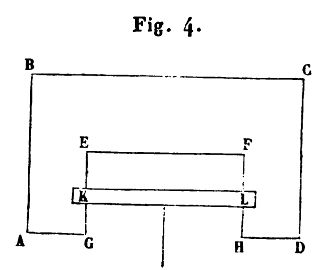
Sur un plan horizontal on met une couche d'eau ; puis, appliquant sur la surface liquide les deux tiers d'une carte mouillée, on l'abandonne : aussitôt la force de contraction fait avancer la carte jusqu'à ce qu'elle porte entièrement sur l'eau.

En modifiant cette disposition on a pu arriver à une mesure :

Un arbre vertical très-mobile portait perpendiculairement un levier à l'extrémité duquel se trouvait fixée une plaque de verre horizontale qui, pendant la rotation, passait très-près d'une plaque fixe, mais sans la toucher. Après avoir fait adhérer aux deux faces des couches d'eau plus que suffisantes pour combler l'intervalle et avoir attaché au levier un fil fin tiré par un poids, on faisait mouvoir lentement l'appareil, et, aussitôt que le bord de la plaque mobile dépassait celui de la plaque fixe, les deux couches d'eau étant soudées, la tension des surfaces continuait à soulever le poids s'il était trop faible eu égard à la différence des bras de levier. En opérant comme pour une pesée, on obtenait deux limites entre lesquelles le poids cherché se trouvait compris, et par suite aussi deux limites pour F. L'intervalle était trop grand pour que la valeur de F fût suffisamment approchée; cependant, au lieu de perfectionner l'appareil et de s'en servir pour des substances variées, il a paru préférable de le remplacer par un autre appareil qui sera décrit plus loin.

Il est facile aussi de rendre manifeste la force de contraction dans une lame liquide au moyen d'un petit appareil fort simple qui consiste en une lame métallique verticale ABCD (*fig.* 4), échancrée en EFGH, et en une autre lame

Fig. 4.

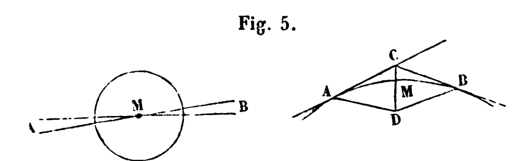


KL très-légère, appliquée contre la première en K et en L. Les faces en regard sont mouillées avec de l'eau de savon,

et lorsqu'on fait descendre la pièce mobile d'abord placée en EF, une lame liquide EKLF remplit l'intervalle. La brusque ascension de KL, quand on l'abandonne, suffit pour prouver l'existence de la force de contraction ; la chute s'observe au contraire si on a crevé la lame liquide. Les frottements sont moindres et le succès plus assuré, si on remplace la lame KL par un fil dont un bout recourbé pénètre en E dans un petit trou et dont l'autre extrémité se meut sur une arête circulaire remplaçant FH. Cette expérience est relative au cas d'une lame présentant deux surfaces libres. Nous en avons fait une autre qui sera décrite dans la troisième Partie après l'examen des forces agissant sur la paroi plane verticale ou oblique d'un vase plein de liquide : dans cette dernière, la force de contraction d'une couche contractile unique est mise en évidence par un mouvement de la paroi autour de sa base prise pour charnière.

178. *Pression normale en un point d'une surface liquide.* — Lorsque la surface d'un liquide présente une portion plane, la force de contraction de la couche superficielle ne produit aucune pression normale. Dans tout autre cas son effet dans cette direction en un point M quelconque

Fig. 5.



est facile à calculer. De ce point comme centre, avec ds pour rayon, traçons une circonférence sur la surface, menons par la normale n plans prolongés faisant entre eux des angles infiniment petits $\frac{\pi}{n}$ égaux, et désignons par z la pression normale cherchée. En A et en B, dans deux dièdres opposés, la tendance à la contraction donne deux forces

égales entre elles, qui s'exercent perpendiculairement à l'arc de circonférence, et qui ont chacune pour valeur $\frac{\pi F ds}{n}$. Elles se coupent sur la normale sous un angle $\frac{2ds}{\rho}$, ρ étant le rayon de courbure de la section considérée. Leur résultante a pour valeur

(316) $$\frac{2\pi F ds^2}{n\rho}.$$

En l'ajoutant à la résultante des deux forces contenues dans le double dièdre perpendiculaire, on obtient pour somme

(317) $$\frac{2\pi F ds^2}{n}\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\rho_1}\right),$$

et, d'après le théorème d'Euler, on n'altérera point ce résultat si on regarde désormais ρ et ρ_1 comme les deux rayons de courbure principaux. L'action normale totale s'obtient en multipliant par $\frac{n}{2}$, et comme elle a d'ailleurs pour expression $\pi z ds^2$, on arrive, après avoir opéré les réductions, à la formule

(318) $$z = F\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\rho_1}\right)$$

qui est très-générale et sera invoquée fréquemment dans la suite.

Il est bon de considérer en particulier plusieurs cas importants :

1° Dans le cas d'une surface engendrée par la révolution d'une ligne donnée autour de l'axe vertical des y, on a

(319) $$z = F\left(\frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}}+\frac{1}{x\sqrt{1+y'^2}}\right).$$

2° Pour un ombilic,

(320) $$z = \frac{2F}{\rho}.$$

3° Si l'une des courbures principales est nulle, il reste

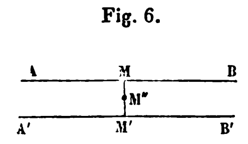
$$(321) \qquad z = \frac{F}{\rho}.$$

Les deux courbures peuvent changer de sens ensemble ou séparément, et il est nécessaire d'accorder aux signes une grande attention.

Ces formules sont depuis longtemps connues; on en trouve une démonstration simplifiée dans un Mémoire de M. Bertrand sur la capillarité (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. XIII); ce Mémoire remarquable renferme aussi plusieurs théorèmes intéressants dont je parlerai dans la troisième Partie. La démonstration qui précède offre l'avantage d'être intimement liée avec ma nouvelle manière d'envisager les forces moléculaires.

179. *Cause de la force de contraction.* — Soit AB un élément de la surface d'un liquide et A′B′ un plan parallèle mené dans le corps à la distance ε. Si l'on considère un point situé dans ce plan ou plus éloigné de la surface, et qu'on envisage une tranche infiniment mince et de surface infiniment petite ω qui y passe, les résultantes des attractions

Fig. 6.



des molécules *situées de part et d'autre sur des droites qui traversent* ω compriment la tranche avec une force qui n'est autre chose que l'attraction au contact, telle que je l'ai définie précédemment. La direction de ω n'influe point sur sa valeur. Si l'on considère, au contraire, une petite masse M″ située entre les deux plans et qu'on y fasse deux

sections ω, l'une normale, l'autre parallèle à la surface, les résultantes perpendiculaires à ces deux éléments ne seront plus égales; la petite masse sera soumise à des pressions produites par des attractions au contact incomplètes, et qui seront évidemment plus grandes parallèlement au plan tangent que dans le sens normal. A défaut d'obstacle, la *différence* produit son effet; en tout cas elle constitue une force de contraction ou une tension. Cette tension, dont j'ai démontré précédemment l'existence et la valeur *totale*, varie depuis le point M' où elle est nulle jusqu'au point M où elle redevient nulle; pour un rectangle normal de dimensions 1 et ε, on a vu que la résultante est F ou $\frac{\theta A \varepsilon}{2}$; la valeur moyenne est donc $\frac{\theta A}{2}$, c'est-à-dire qu'on peut appliquer à un liquide quelconque ce théorème:

Dans la couche superficielle d'épaisseur ε, *la force de contraction moyenne*, ou, ce qui équivaut, *l'excès de l'attraction au contact moyenne parallèlement au plan tangent sur l'attraction au contact moyenne dans le sens normal* égale *la moitié de l'attraction au contact moyenne de* 0 *à* ε *dans la séparation perpendiculaire.*

Tout se passe comme si la masse liquide était contenue dans une membrane contractile tendue sans cesse, et, dans une goutte de mercure très-petite sensiblement sphérique, l'excès de la tension sur la pression atmosphérique égale (320) le quotient qu'on obtient en divisant le double de la force F de réunion du mercure par le rayon.

180. Parallèlement au plan tangent, l'attraction au contact varie de A à 0; elle a une valeur moyenne moindre que A, et que je désignerai par $\theta' A$. Dans le sens normal, puisque la différence $\frac{\theta A}{2}$ est connue d'avance, l'attraction moyenne de 0 à ε a pour expression

$$\theta' A - \frac{\theta A}{2}. \qquad (322)$$

On en trouve d'ailleurs une autre expression

$$(323)\qquad \int_0^\varepsilon (A - a)\,dx = A\varepsilon - 2F = A\varepsilon - \theta A\varepsilon,$$

en s'appuyant sur ce qui a été dit dans les nos 162 et 173, et la comparaison conduit, pour θ', à la valeur

$$(324)\qquad \theta' = 1 - \frac{\theta}{2};$$

il en résulte les théorèmes dont voici les énoncés :

Parallèlement au plan tangent, l'attraction au contact moyenne de o *à* ε *égale l'excès de l'attraction au contact sur la force de contraction moyenne.*

Dans le sens normal l'attraction au contact moyenne de o *à* ε égale *l'excès de l'attraction au contact sur l'attraction moyenne de* o *à* ε *dans la séparation perpendiculaire.*

Nous pouvons maintenant compléter le théorème du no 162 que j'ai obtenu en ne distinguant pas la couche superficielle d'épaisseur ε, du reste du corps. J'ai déclaré négligeable l'erreur due à cette cause; elle l'est en effet, mais, au point de vue théorique, il est plus satisfaisant d'avoir l'expression complète du travail de desagrégation totale. Puisque, parallèlement au plan tangent, l'attraction au contact moyenne de o à ε est $A - \frac{\theta A}{2}$ ou $A - \frac{F}{\varepsilon}$, le travail de désagrégation totale de cette couche s'obtient en multipliant cette quantité par $S\varepsilon$, S étant la surface du corps. Cela résulte du no 162; on a donc

$$(325)\qquad AS\varepsilon - FS,$$

et, comme la valeur attribuée à ce travail dans l'évaluation générale a été $AS\varepsilon$, on voit que la correction est $-$ FS. On peut d'ailleurs en fournir une démonstration plus simple. Soit

$$(326)\qquad A\nu - \omega$$

le travail de désagrégation totale. Augmentons la surface de ds sans changer le volume; $Av - \omega$ aura diminué de $F\,ds$ (n° 176), c'est-à-dire qu'on a

$$d\omega = F\,ds, \tag{327}$$

et on en conclut, en remarquant que ω deviendrait nul s'il était possible d'annuler S,

$$\omega = FS. \tag{328}$$

Ainsi, *le travail de désagrégation totale de 1 kilogramme d'un corps quelconque* égale *le produit de l'attraction au contact par le volume, moins le produit de la force de réunion* F *par la surface*, ou, ce qui équivaut, *le travail de désagrégation totale de l'unité de volume* égale *l'attraction au contact, moins le produit de la force de réunion par la surface.*

181. Dans l'étude de la force de contraction des couches superficielles liquides, la surface du corps a été supposée en contact avec un espace vide ou rempli par un corps très-peu dense dont l'action est négligeable; il est nécessaire d'examiner les divers cas où le contraire a lieu, et cela est souvent rendu beaucoup plus facile par l'emploi d'un théorème qui diffère peu de celui des vitesses virtuelles ou du travail virtuel.

Pour qu'un système matériel soit en équilibre, on sait qu'il est nécessaire et suffisant que la somme des travaux virtuels des forces appliquées à ses divers points soit nulle, et rien ne s'oppose à ce qu'on déplace certains points sans déplacer les autres, pourvu qu'on respecte les liaisons du système. Mais ce théorème s'applique *aux forces actuelles ne variant pas ou variant de quantités infiniment petites par rapport à elles pendant que leurs points d'application se meuvent.* Cette restriction n'est pas inutile, car il existe des forces qui n'y satisfont pas; je citerai comme exemple la force normale due à la couche superficielle contractile

d'une goutte de mercure très-petite communiquant par un point de sa surface avec un appareil manométrique. Si l'on donne à un point de la surface un déplacement infiniment petit du premier ordre ou même du second ordre et aux points voisins des déplacements qui raccordent les surfaces, le rayon de courbure et la force normale varieront de quantités finies, et le travail élémentaire *réel* ne pourra être mis à la place du travail *virtuel*. Lorsqu'il y a *utilité* à envisager le travail réel dont la différentielle est dans certains cas plus facile à calculer que le travail virtuel, le théorème du travail élémentaire réel doit s'énoncer ainsi :

Pour qu'un système quelconque de points matériels soit en équilibre, il est nécessaire et suffisant que la somme des travaux élémentaires réels soit nulle quand on suppose que tous ses points ou quelques-uns d'entre eux éprouvent des déplacements produits par l'application à chacun d'une force infiniment petite par rapport à celle qui le sollicite déjà.

Sa démonstration ne présente aucune difficulté. Les forces ajoutées pour engendrer le mouvement *effectif* produisent des travaux infiniment petits par rapport aux travaux élémentaires réels des forces données; dans le calcul du travail total, on doit les négliger, et il en est de même de la force vive correspondante. Le théorème rentre donc *comme cas particulier* dans le premier principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur.

182. Comme application considérons une très-petite goutte liquide sensiblement sphérique contenue dans un autre liquide et communiquant par un point de sa surface avec un appareil manométrique destiné à fournir la mesure de la pression intérieure z. Soient :

F la force de réunion du liquide de la goutte;

F_1 la force de réunion du liquide qui environne la goutte;

F' la force de réunion du premier liquide avec le second;

r le rayon de la goutte;

β la distance de son centre à la surface du liquide extérieur;

D la densité de ce liquide;

R le rayon du vase cylindrique qui le contient.

Imaginons que, sous l'influence de forces négligeables, le rayon de la goutte croisse de dr, et calculons les divers travaux réels effectués :

1° La surface sphérique croît de $8\pi rdr$, ce qui indique (n° 176) un travail de séparation $8\pi Frdr$ pour le liquide de la goutte. Pour le second liquide, c'est $8\pi F_1 rdr$, et si on compare les deux liquides ensemble, leur surface commune s'est accrue, ce qui a causé un travail de réunion $16\pi F' rdr$. En tout,

(329) $$8\pi rdr(F + F_1 - 2F').$$

2° Pour un élément ω appartenant à la surface sphérique, le travail dû à la force z est ωzdr; pour la surface entière on a

(330) $$-4\pi r^2 zdr.$$

3° En grossissant, la goutte soulève une certaine quantité de liquide qui vient s'étaler à la surface. Pour apprécier le travail correspondant, soit

(331) $$x^2 + (y - \beta)^2 = r^2$$

l'équation de la méridienne, en prenant pour axe des y comptées positivement de haut en bas la verticale du centre, et pour axe des x une perpendiculaire contenue dans la surface libre. Entre deux plans horizontaux menés à des profondeurs y et $y + dy$, le liquide soulevé a pour volume $2\pi xdr\sqrt{1 + y'^2}$, et le travail élémentaire a pour expression $2\pi D xy.dr.\sqrt{1 + y'^2}$. L'intégrale depuis $y = \beta - r$ jusqu'à $y = \beta + r$ est facile à calculer; elle a pour valeur

(332) $$4\pi r^2 \beta D.dr.$$

4° Dans le vase dont je suppose les bords mouillés d'a-

vance, le liquide soulevé occupe une hauteur $\frac{4r^2}{R^2}dr$, puisque le volume de la couche sphérique est $4\pi r^2 dr$; le travail de réunion a pour valeur

(333) $$-2\pi R \times \frac{4r^2}{R^2}dr \times F_1 \quad \text{ou} \quad -\frac{8\pi F_1 r^2 dr}{R}.$$

La somme algébrique de ces quantités étant nulle, on arrive, après réductions, à la formule

(334) $$z = \frac{2(F + F_1 - 2F')}{r} + D\beta - \frac{2F_1}{R}.$$

Quand le rayon du vase est très-grand et que la goutte très-petite est fort près de la surface, les deux derniers termes sont négligeables, et l'on retombe sur la formule (320), à cela près que la force de contraction F doit être remplacée par

(335) $$F + F_1 - 2F'$$

toutes les fois que la couche superficielle d'épaisseur ε, au lieu d'être en contact avec le vide, est en contact avec une couche superficielle d'épaisseur ε_1 d'un autre liquide.

Cette vérité peut être démontrée d'une autre manière. Considérons deux masses de ces liquides terminées par des faces planes parallèles de 1 millimètre carré, et supposons d'abord une contraction linéaire infiniment petite δ; des travaux élémentaires $2F\delta$ et $2F_1\delta$ s'effectueront. Opérons maintenant la réunion, il en résultera un travail $2F'(1-2\delta)$. En nommant F_2 la force de contraction des deux surfaces en contact et changeant l'ordre des opérations, au lieu de la somme des trois quantités précédentes, on aurait eu $2F' + 2F_2\delta$. Le résultat devant être le même, on trouve bien comme précédemment

(336) $$F_2 = F + F_1 - 2F'.$$

Si les deux liquides sont identiques ou si on a seulement

$2F' = F + F_1$, il vient

(337) $$F_2 = 0.$$

183. Lorsque le liquide de la goutte est remplacé par un gaz, F et F' sont négligeables; on obtient, en supprimant l'indice de F_1 devenu inutile,

(338) $$z = \frac{2F}{r} + D\beta - \frac{2F}{R}.$$

Si c'est au contraire le liquide extérieur qu'on remplace par un gaz, F_1, F' et β sont négligeables ; il vient

(339) $$z = \frac{2F}{r}.$$

Enfin, si les deux liquides ont même densité, comme dans une partie des belles expériences de M. Plateau, on peut obtenir la pression intérieure z, abstraction faite des pressions hydrostatiques, sans supposer le rayon de la goutte très-petit; on trouve

(340) $$z = \frac{2(F + F_1 - 2F')}{r} - \frac{2F_1}{R},$$

ou simplement

(341) $$z = \frac{2(F + F_1 - 2F')}{r}$$

si le vase est très-grand.

184. *Équilibre d'une lame dans un liquide qui ne la mouille point.* — Considérons maintenant une lame verticale d'épaisseur e, de périmètre p en comptant les deux faces, et de hauteur indéfinie. On l'enfonce à une profondeur h au-dessous de la surface primitive d'un liquide contenu dans un vase de périmètre intérieur P. Le liquide ne mouille ni la lame ni le vase; sa force de réunion avec lui-même est F ; avec la lame et avec le vase, elle est F' et F'_1. Cherchons la force q qui peut maintenir la lame en équilibre, abstraction faite de son poids. En ajoutant des

forces infiniment petites, produisons un nouvel enfoncement dh et énumérons les travaux effectués.

1° Le travail dû à la force q est

$$q dh.$$

2° Un volume de liquide $pedh$ est soulevé jusqu'à la surface; nouvelle distance de $h' = \frac{h}{1-k} + \frac{v}{s(1-K)}$ si on appelle K le rapport de la section de la lame à la section s du vase et v le volume abaissé autour du plan général de la surface autour de la lame. D étant la densité du liquide, le travail dû à la pesanteur est

$$D peh' dh.$$

3° La surface de la lame recouverte pendant le mouvement surpasse pdh, puisque le niveau s'exhausse; elle a pour valeur $\frac{pdh}{1-K}$ et le travail de réunion égale $2F' \frac{pdh}{1-K}$. Mais la surface du liquide s'accroît de la même quantité, ce qui donne un travail de séparation $F \frac{pdh}{1-K}$; en définitive on a

$$\frac{pdh}{1-K}(2F' - F).$$

4° Au bord intérieur du vase une nouvelle surface $\frac{PK}{1-K} dh$ est couverte, ce qui donne encore un travail de réunion et un travail de séparation ayant pour somme algébrique

$$\frac{K}{1-K} P(2F'_1 - F) dh.$$

La somme totale des travaux devant être nulle en ayant égard à leurs signes, on arrive à la relation

$$(342) \quad \left\{ \begin{aligned} q &= p(F - 2F') + Dpeh' \\ &+ \frac{K}{1-K}[p(F - 2F') + P(F - 2F'_1)]. \end{aligned} \right.$$

Lorsque la section du vase est immense, K devient négligeable, et il reste

(343) $$q = p(\mathrm{F} - 2\mathrm{F}') + \mathrm{D}peh.$$

Le troisième terme de la valeur de q est la poussée hydrostatique; le second, $2p\mathrm{F}'$, est la force de réunion du solide et du liquide. Le premier, $p\mathrm{F}$, représente la poussée de bas en haut exercée sur la base de la lame par la force de contraction du liquide. On peut prouver analytiquement que telle est sa valeur, quelle que soit la forme de la surface qui termine inférieurement la lame. Pour abréger, je considérerai seulement le cas où, entre deux plans verticaux infiniment voisins et perpendiculaires à la lame, cette surface peut être supposée cylindrique. Soit δ la distance des deux sections; la pression (320) sur un quadrilatère compris entre ces sections et ayant pour seconde dimension ds est $\frac{\mathrm{F}ds}{\rho}\delta$; l'axe des y étant pris verticalement, elle a pour composante parallèle à cet axe

(344) $$\frac{\mathrm{F}dy'}{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}\delta.$$

Pour avoir la poussée totale exercée de bas en haut par la couche liquide contractile sur la base de la lame, il faut intégrer depuis $y' = -\infty$ jusqu'à $y' = +\infty$, puis multiplier par $\frac{p}{\delta}$, ce qui donne bien $p\mathrm{F}$, quelles que soient l'épaisseur de la lame et la courbe de raccord.

En mettant à part la poussée hydrostatique, on voit que la force de réunion est par unité de longueur dans ces circonstances

(345) $$2\mathrm{F}' - \mathrm{F};$$

elle se réduit bien à

(346) $$\mathrm{F}.$$

toutes les fois que l'on a $F' = F$, ce qui renferme le cas où la lame est mouillée d'une couche assez épaisse pour empêcher son action directe.

Dans h', le volume abaissé peut souvent, avec une approximation suffisante, être remplacé par

$$(347) \qquad \frac{p(F - 2F')}{D},$$

et cela donne

$$(348) \qquad h' = \frac{h}{1 - K} + \frac{p(F - 2F')}{DS(1 - K)}.$$

185. *Cas où le liquide mouille.* — Lorsque le liquide mouille la lame et la paroi intérieure du vase, on a $F' = F'_1 = F$, et l'équation (342) se simplifie; elle devient

$$(349) \quad q = -pF + \left[Dpeh - \frac{pF}{DS} - KF(P + p)\right]\frac{1}{1 - K}.$$

Si, dans certaines expériences, on cherche à rendre nulle la hauteur h, il reste

$$(350) \quad -q = F\left[p + \frac{p}{DS(1 - K)} + \frac{K}{1 - K}(P + p)\right],$$

et l'erreur sur q a pour expression $\frac{Dpeh}{1 - K}$, h désignant ici l'erreur d'affleurement.

186. *Condition pour qu'un liquide mouille un solide.* — Lorsqu'une lame solide rectangulaire, de poids q, a ses bases horizontales et se trouve assujettie à se mouvoir dans un plan faisant un angle α avec l'horizon, il faut par unité de longueur, pour commencer à la sortir très-lentement d'un liquide où elle est complétement immergée, une force

$$(351) \qquad 2F' - F + lf' + q\sin\alpha,$$

si la séparation s'effectue suivant la surface de contact des deux corps et si on appelle :

F′ leur force de réunion ;

f' la force de frottement au départ du solide contre le liquide ;

l la hauteur du rectangle.

La force nécessaire, dans l'hypothèse où le solide emporterait avec lui une couche liquide d'épaisseur e, serait

$$(352)\qquad F + lf + leD\sin\alpha + q\sin\alpha,$$

f désignant la force de frottement au départ dans le liquide et F la force de réunion de ce corps.

Il est évident que la force motrice croissant d'une manière continue, le mouvement commencera à s'effectuer lorsqu'elle égalera la plus faible des deux forces et que la condition nécessaire et suffisante pour que le solide sorte *mouillé* est qu'on ait

$$(353)\quad 2F' - F + lf' + q\sin\alpha > F + lf + leD\sin\alpha + q\sin\alpha$$

ou bien, en réduisant, puis remarquant que la quantité e peut être supposée aussi petite qu'on voudra et que la différence $f' - f$ est négligeable dans une première approximation,

$$(354)\qquad F' > F.$$

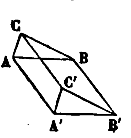
Dans une seconde approximation, il serait nécessaire de conserver la différence des forces de frottement au départ et de faire usage de l'inégalité

$$(355)\qquad F' > F - \frac{1}{2}l(f' - f).$$

187. Comme dernier exemple de l'application du théorème du travail élémentaire réel, dont je ferai souvent usage par la suite, je vais calculer le cosinus de l'angle i de raccordement d'un solide et d'un liquide qui ne le mouille pas. L'équilibre existant, considérons un élément AA′ de l'intersection des deux surfaces et menons les plans

normaux ABC, A′B′C′ ; ajoutons aux forces en équilibre d'autres forces infiniment petites par rapport à elles et qui feront avancer le liquide de telle sorte que l'élément de

Fig. 7.



surface AA′BB′ deviendra CC′BB′. L'élément AA′ du périmètre sera remplacé par la ligne CC′ distante d'un infiniment petit du troisième ordre, et les rayons de courbure n'auront varié que de quantités négligeables. Opérons de même pour une portion finie du périmètre ou pour le périmètre entier, mais de manière que nulle part les faces ABC, A′B′C′ ne soient mises à nu.

L'accroissement de surface du liquide est

$$\Sigma \mathrm{AA'}\,(\mathrm{AC} + \mathrm{BC} - \mathrm{AB}),$$

et le travail de séparation correspondant

$$(356)\qquad \Sigma \mathrm{AA'}\,(\mathrm{AC} + \mathrm{BC} - \mathrm{AB})\,\mathrm{F};$$

le travail de réunion du solide et du liquide correspond à la surface $\Sigma \mathrm{AA'} \times \mathrm{AC}$, et il a pour valeur

$$(357)\qquad \Sigma \mathrm{AA'} \times \mathrm{AC} \times 2\mathrm{F'}.$$

D'ailleurs le travail dû à la pesanteur est un infiniment petit d'un ordre plus élevé proportionnel au produit $\mathrm{AA'} \times \mathrm{AB} \times \mathrm{AC}$, et il en est de même des travaux des forces ajoutées. Le théorème conduit donc à la relation

$$(358)\qquad \Sigma \mathrm{AA'}\,[\mathrm{AC}\,(\mathrm{F} - 2\mathrm{F'}) - (\mathrm{AB} - \mathrm{BC})\,2\mathrm{F'}] = 0.$$

Les éléments de l'intégrale sont, si l'on veut, tous positifs;

l'équation (358) exige qu'ils soient nuls chacun en particulier, ce qui donne

$$(359) \qquad \cos i = \frac{AB - BC}{AC} = \frac{F - 2F'}{F}.$$

Cette expression a bien la même forme que celle qui a été trouvée par Laplace d'une manière peu satisfaisante et que Gauss et M. Bertrand (Mémoire déjà cité, p. 198) ont justifiée depuis. Ma méthode offre l'avantage de faire connaître plus complétement la signification des constantes.

Il peut se présenter plusieurs cas qu'il est utile d'énumérer :

1° F' très-petit et négligeable par rapport à F donne sensiblement $i = 0$;

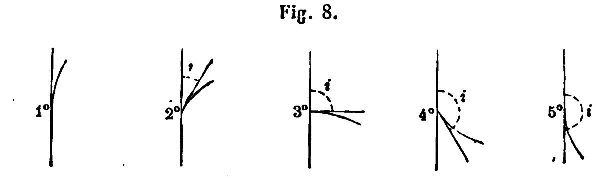
2° $F' < \frac{F}{2}$ donne $90° > i > 0°$;

3° $F' = \frac{F}{2}$ donne $i = 90°$;

4° $F > F' > \frac{F}{2}$ donne $180° > i > 90°$;

5° $F - F' > 0$ mais négligeable par rapport à F donne sensiblement $i = 180°$.

Fig. 8.



Au delà le liquide mouille, et il suffit d'ailleurs de lire attentivement la démonstration pour voir qu'elle n'est plus applicable.

La relation (343) montre que, pour une lame verticale, la force tend à abaisser dans le premier et le second cas, à

soulever dans le quatrième et le cinquième, et qu'elle ne tend ni à soulever ni à abaisser dans le troisième.

Beaucoup d'autres questions peuvent être traitées de la même manière, et, dans la troisième Partie de ce Mémoire, je serai conduit, par la discussion des résultats obtenus et par l'étude des phénomènes de capillarité, à en donner encore des exemples. Je terminerai cette seconde Partie par la description des procédés au moyen desquels nous avons mesuré les forces de réunion ; mais, auparavant, je vais donner, des théorèmes contenus dans les n°s 179 et 180, des démonstrations basées sur le calcul direct des attractions ; elles sont dues à M. Massieu que j'ai prié d'entreprendre ce travail pour éviter un trop long retard ; il s'y est prêté avec une complaisance dont je suis heureux de pouvoir le remercier ici. On ne verra pas sans beaucoup d'intérêt comment mon collègue est arrivé par la méthode la plus naturelle aux résultats précédemment trouvés d'une manière tout à fait différente.

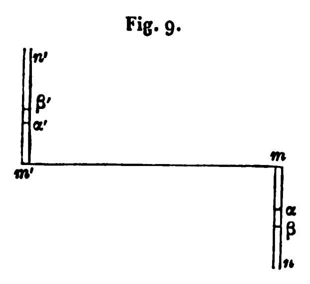
188. « Lorsqu'on approche des limites d'un corps, l'attraction au contact n'est plus tout à fait aussi grande qu'en *pleine matière ;* elle n'est d'ailleurs plus normale à la section plane faite dans le corps et à laquelle on la rapporte ; mais, quand il s'agit de la pression produite sur une tranche infiniment mince, c'est la composante normale qu'il faut considérer. Cherchons à tenir compte, du moins par une première approximation, de cette circonstance.

» Pour y arriver, conservant les notations du n° 163, nous allons d'abord établir un théorème qui est très-utile dans toutes les considérations de forces moléculaires.

» Considérons deux cylindres infiniment déliés mn et $m'n'$ parallèles entre eux et normaux à un même plan mm' ; on suppose ces deux cylindres terminés sur ce plan en m et m' et s'étendant indéfiniment à partir de là, mais en sens contraires. Cherchons la composante X, parallèle aux deux

cylindres, de l'attraction exercée par l'un d'eux, mn par exemple, sur le second $m'n'$. Prenons pour cela un élé-

Fig. 9.



ment infiniment petit $\alpha\beta$ du premier cylindre et un élément $\alpha'\beta'$ du second ; posons

$$m\alpha = x, \qquad m'\alpha' = x',$$
$$\alpha\beta = dx, \qquad \alpha'\beta' = dx.$$

ρ désignant la distance de ces deux éléments et Δ le poids spécifique commun aux deux cylindres, on aura, pour l'attraction de $\alpha\beta$ sur $\alpha'\beta'$, en appelant $d\sigma$ et $d\sigma'$ les aires des sections droites des deux cylindres,

$$\Delta^2 d\sigma d\sigma' \, dx dx' f(\rho) ;$$

la composante de cette force parallèle aux deux cylindres sera donc

$$\Delta^2 d\sigma d\sigma' \, dx dx' f(\rho) \frac{x + x'}{\rho}.$$

La somme dX de ces composantes, pour tous les éléments du premier cylindre et pour le même élément $\alpha'\beta'$ du second, sera

$$dX = \Delta^2 d\sigma d\sigma' \, dx' \int_0^\infty f(\rho) \frac{x + x'}{\rho} dx.$$

Mais, en désignant par p la distance mm' des bases des deux cylindres, on a

$$\rho^2 = p^2 + (x + x')^2,$$

d'où

$$\rho d\rho = (x + x')\, dx,$$

$$dX = \Delta^2 d\sigma d\sigma' dx' \int_r^{\infty} f(\rho)\, d\rho,$$

r représentant ici la distance de l'élément $\alpha'\beta'$ à la base m du premier cylindre ; on peut prendre d'ailleurs ε pour limite supérieure de l'intégrale précédente, puisque $f(\rho)$ est nul pour des valeurs de ρ plus grandes que ε.

» Posant donc

$$F(r) = \int_r^{\varepsilon} f(\rho)\, d\rho,$$

il vient

$$dX = \Delta^2 d\sigma d\sigma' F(r)\, dx'.$$

Si nous intégrons maintenant cette expression par rapport à x', depuis $x' = 0$ jusqu'à $x' = \infty$, nous aurons la composante X de l'attraction du cylindre entier mn sur le cylindre entier $m'n'$. Or, on a

$$r^2 = p^2 + x'^2,$$

d'où

$$dx' = \frac{rdr}{\sqrt{r^2 - p^2}}.$$

On aura donc, puisque $x' = 0$ correspond à $r = p$ et que $F(r)$ s'annule dès que r surpasse ε,

$$X = \Delta^2 d\sigma d\sigma' \int_p^{\varepsilon} \frac{rF(r)\, dr}{\sqrt{r^2 - p^2}}$$

ou, en posant

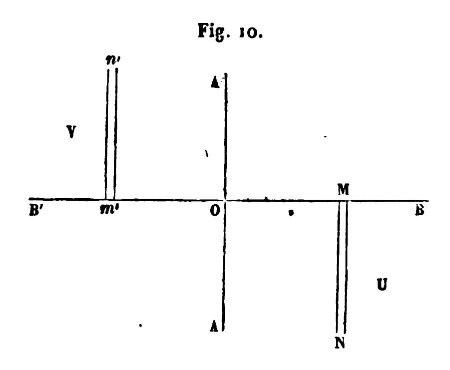
$$\psi(p) = \int_p^{\varepsilon} \frac{rF(r)\, dr}{\sqrt{r^2 - p^2}},$$

$$X = \Delta^2 d\sigma d\sigma' \psi(p).$$

» Ceci posé, considérons deux corps indéfinis U et V terminés aux faces de deux angles dièdres AOB et A'OB' tangents par leur arête O et formés par deux plans rec-

tangulaires AA′ et BB′; l'attraction du corps U sur le corps V pourra se décomposer en deux composantes égales

Fig. 10.



et respectivement perpendiculaires aux plans BB′ et AA′; nommons P leur valeur rapportée à l'unité de longueur de l'arête commune O des deux dièdres.

» Pour trouver P, nous allons considérer d'abord dans le corps V un petit cylindre $m'n'$ infiniment délié et de base $d\sigma'$, et chercher la composante normale au plan BB′ de l'attraction du corps U sur ce petit cylindre. Pour cela décomposons le corps U en tranches infiniment minces telles que MN parallèles au plan AO; nommons q la distance m'M de la base du petit cylindre à la tranche MN et dq l'épaisseur de cette tranche. La tranche MN peut elle-même être découpée, par des plans normaux à l'arête O, en parallélipipèdes infiniment déliés et perpendiculaires au plan BB′; nommons y la distance de la base de l'un de ces parallélipipèdes au point M qu'on suppose être le pied de la perpendiculaire abaissée de m' sur la tranche MN, et soit p la distance de cette base au point m'. La composante perpendiculaire au plan BB′ de l'attraction du parallélipipède considéré sur le cylindre $m'n'$ sera égale à

$$\Delta^2 d\sigma' dy\, dq\, \psi(p).$$

Pour étendre cette expression à toute la tranche MN, nous remarquerons que l'on a

$$p^2 = q^2 + y^2,$$
$$dy = \frac{pdp}{\sqrt{p^2 - q^2}}.$$

ce qui donne pour l'expression considérée

$$\Delta^2 d\sigma' dq \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}},$$

et il ne restera plus qu'à intégrer depuis $p = q$ jusqu'à $p = \infty$, ou seulement $p = \varepsilon$, et à doubler le résultat, ce qui donne

$$2\Delta^2 d\sigma' dq \int_q^\varepsilon \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}}.$$

Enfin, pour avoir la composante de l'attraction exercée par le corps U tout entier sur le cylindre $m'n'$, il suffira d'intégrer l'expression précédente depuis $q = t$ jusqu'à $q = \infty$, ou simplement jusqu'à $q = \varepsilon$, t représentant la distance de la base m' du cylindre à l'arête O, ce qui donne

$$2\Delta^2 d\sigma' \int_t^\varepsilon dq \int_q^\varepsilon \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}}.$$

Maintenant découpons le second corps V en couches infiniment minces parallèles au plan AA'; t sera la distance de l'une de ces tranches à l'arête O et dt son épaisseur. Considérons la portion de cette tranche comprise entre deux plans perpendiculaires à l'arête O et interceptant sur elle une longueur égale à l'unité ; la composante dP de l'attraction du corps U sur cette portion de la tranche considérée sera égale à

$$d\text{P} = 2\Delta^2 dt \int_t^\varepsilon dq \int_q^\varepsilon \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}},$$

et, si nous voulons étendre cette expression à toute la portion du corps V comprise entre les deux plans normaux à l'arête O que nous avons définis tout à l'heure, il faudra l'intégrer depuis $t = 0$ jusqu'à $t = \infty$ ou simplement jusqu'à $t = \varepsilon$, ce qui donnera

$$P = 2\Delta^2 \int_0^\varepsilon dt \int_t^\varepsilon dq \int_q^\varepsilon \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}}.$$

P représentera ainsi la composante normale au plan BB′ de l'attraction du corps U sur le corps V, rapportée à l'unité de longueur de leur arête terminale commune O.

» Pour simplifier la valeur de P, considérons d'abord l'intégrale

$$\int_q^\varepsilon \frac{p\psi(p)\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}}$$

qui est égale, en remplaçant $\psi(p)$ par sa valeur, à

$$\int_q^\varepsilon \frac{p\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}} \int_p^\varepsilon \frac{F(r)\,r\,dr}{\sqrt{r^2 - p^2}} = \int_q^\infty \frac{p\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}} \int_p^\infty \frac{F(r)\,r\,dr}{\sqrt{r^2 - p^2}}.$$

Désignons cette expression par Ω et posons

$$r^2 = p^2 + x^2.$$

p ne variant pas dans la seconde intégrale, on a

$$r\,dr = x\,dx,$$

d'où

$$\frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - p^2}} = dx.$$

Il vient alors

$$\Omega = \int^\infty \frac{p\,dp}{\sqrt{p^2 - q^2}} \int_0^\infty F\left(\sqrt{p^2 + x^2}\right) dx.$$

Si nous posons en outre

$$p^2 = q^2 + y^2,$$

d'où, puisque q est une constante,

$$\frac{p\,dp}{\sqrt{p^2-q^2}} = dy;$$

on aura

$$\Omega = \int_0^\infty dy \int_0^\infty \mathrm{F}\left(\sqrt{q^2+y^2+x^2}\right) dx,$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \mathrm{F}\left(\sqrt{q^2+y^2+x^2}\right) dx\,dy.$$

Si nous considérons l'espace superficiel indéfini compris entre les côtés Ox et Oy d'un angle droit, l'intégrale double qui donne la valeur de Ω équivaudra évidemment à l'intégrale de l'expression $d\sigma\,\mathrm{F}\left(\sqrt{q^2+r^2}\right)$ étendue à tout cet espace et où $d\sigma$ représente un élément de l'espace superficiel yOx, et r sa distance au point O.

» On pourra alors prendre pour $d\sigma$ l'aire comprise entre deux cercles infiniment voisins décrits du point O comme centre, et faire par conséquent

$$d\sigma = \frac{\pi}{2}\,r\,dr,$$

ce qui donnera

$$\Omega = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty r\,\mathrm{F}\left(\sqrt{q^2+r^2}\right) dr$$

et, si l'on pose

$$q^2 + r^2 = r'^2,$$

on aura, puisque $r\,dr = r'\,dr'$,

$$\Omega = \frac{\pi}{2}\int_q^\infty r'\,\mathrm{F}(r')\,dr'$$

ou, en supprimant les accents désormais inutiles et remarquant que $r\,\mathrm{F}(r)$ n'est autre chose que la fonction $\varphi(r)$, précédemment définie,

$$\Omega = \frac{\pi}{2}\int_q^\infty \varphi(r)\,dr = \frac{\pi}{2}\int_q^\epsilon \varphi(r)\,dr.$$

Portant cette valeur de Ω dans celle de P, il vient

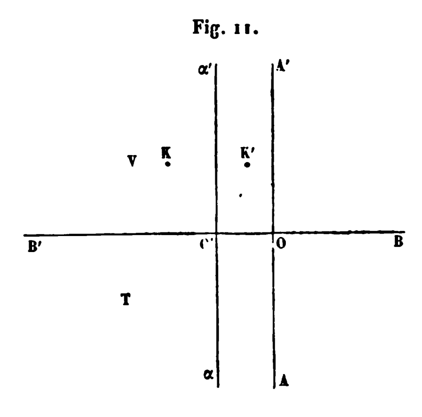
$$P = \pi\Delta^2 \int_0^\varepsilon dt \int_t^\varepsilon dq \int_q^\varepsilon \varphi(r)\, dr.$$

En intégrant par parties successivement par rapport à t et à q, on obtient facilement

$$P = \frac{\pi\Delta^2}{2} \int_0^\varepsilon r^2 \varphi(r)\, dr.$$

» Imaginons maintenant un corps terminé par un plan AA′ et divisons ce corps en deux parties V et T par un plan BO perpendiculaire à la face limite AA′. Nous avons

Fig. 11.



trouvé (n° 163) pour l'attraction au contact dans cette section B′O, par unité de surface et à une distance des limites du corps plus grande que ε, c'est-à-dire *en pleine matière*,

$$A = 2\pi\Delta^2 \int_0^\varepsilon r\varphi(r)\, dr;$$

or, près de la limite AA′ du corps, l'attraction au contact n'a plus réellement une valeur aussi grande.

» Si nous menons dans l'intérieur du corps un plan αO′α′

parallèle au plan limite AA′ et à une distance de ce plan égale à ε, la partie du corps comprise entre les plans $\alpha\alpha'$ et AA′ sera la zone limite de ce corps. Un point K pris dans la partie V du corps et en dehors de cette zone sera attiré de tous les côtés également par la partie T; la résultante de ces attractions sera en outre perpendiculaire au plan de la section B′O; mais un point K′ de la zone limite ne sera plus attiré également dans tous les sens, parce que la partie attirante T n'est pas assez étendue du côté du point O.

» L'attraction au contact dans la zone limite serait encore égale à A par unité de surface si la partie attirante T, au lieu d'être terminée par le plan OA, était prolongée indéfiniment à droite de ce plan; or, nous connaissons l'attraction de la partie AOB, ainsi ajoutée, sur la portion V du corps donné, et celle de A′OB sur T; nous savons qu'elle consiste, outre les composantes normales à AA′, en deux forces égales et contraires tendant à presser l'une contre l'autre les parties $A'OO'\alpha'$, $AOO'\alpha$ de la zone limite. Ces forces ont pour valeur P par unité de longueur de l'arête d'intersection O des plans AA′ et BB′.

» Ainsi, lorsque la partie AA′B est ajoutée au corps, l'attraction au contact dans la zone limite, pour une longueur de l'arête O égale à l'unité, et par conséquent pour le rectangle $\varepsilon \times 1$, est égale à $A\varepsilon$; il faut retrancher la pression produite par les deux forces dont il s'agit, et l'attraction au contact pour le rectangle $\varepsilon \times 1$ devient $A\varepsilon - P$; elle a donc pour valeur moyenne

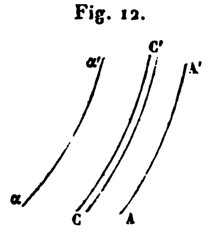
$$A - \frac{P}{\varepsilon}.$$

Ceci s'applique sans erreur appréciable à un élément d'une surface courbe coupé par un plan normal à cette surface.

» Soit maintenant AA′ la surface limite d'un corps, $\alpha\alpha'$ une surface menée dans l'intérieur du corps et dont la distance à la première est en chaque point égale à ε; l'in-

tervalle de ces deux surfaces sera la zone limite. Prenons dans l'intérieur de cette zone une couche CC′ parallèle à nos

Fig. 12.



deux surfaces et située partout à la distance h de AA′, l'attraction au contact sur cette surface sera, d'après ce qu'on a vu,

$$2\pi\Delta^2\int_0^h d\lambda\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\,dr.$$

Si on multiplie cette expression par dh, qu'on intègre de $h = 0$ à $h = \varepsilon$ et qu'on divise le résultat par ε, on aura la moyenne A′ de l'attraction au contact normale à la surface du corps dans l'épaisseur de la zone limite; donc

$$A' = \frac{2\pi\Delta^2}{\varepsilon}\int_0^\varepsilon dh\int_0^h d\lambda\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\,dr$$

ou bien

$$A' = \frac{2\pi\Delta^2}{\varepsilon}\left[\varepsilon\int_0^\varepsilon d\lambda\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\,dr - \int_0^\varepsilon dh\int_h^\varepsilon d\lambda\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\,dr\right],$$

et, en ayant égard aux relations précédemment trouvées,

$$A' = A - \frac{\pi\Delta^2}{\varepsilon}\int_0^\varepsilon r^2\varphi(r)\,dr$$

ou

$$A' = A - \frac{2P}{\varepsilon}.$$

Ainsi donc, dans la zone limite d'un corps, l'attraction au

le corps Y est normale à AC; donc, en rectifiant en quelque sorte le corps inférieur X suivant le cylindre AFCD, on ne modifie en rien la force qui s'oppose à la séparation.

» Ceci posé et le corps X étant supposé terminé latéralement par le cylindre indiqué, si nous prenons dans le corps supérieur Y un point matériel K dont la distance à la portion *abc* du périmètre du corps inférieur X soit plus grande que ε, l'attraction exercée par X sur ce point sera nulle ou normale à ABC; elle ne s'opposera donc pas à la séparation, mais il n'en sera plus de même pour des points matériels tels que K_1, K_2, dont la distance à la même limite *abc* sera plus petite que ε.

» Soit DB la trace verticale du plan tangent en un poi ntB ou *b* au cylindre vertical circonscrit au corps X, et supposons que les points K_1, K_2 soient placés symétriquement par rapport à ce plan tangent; joignons K_1 et K_2 à B, et menons K_1B' parallèle à K_2B; il est clair que le point K_1 étant placé à égale distance du plan tangent BD et d'un plan B'D' qui lui serait parallèle, la portion du corps X située entre ces deux plans exercera sur le point K_1 une attraction normale à AB; donc la force qui agit sur le point K_1 pour s'opposer à la séparation ne provient que de la partie AB'D' du corps X, et elle doit être égale à la force qui provient de l'attraction de ce corps entier sur le point K_2. Donc, enfin, nous pouvons, pour calculer la force qui s'oppose à la séparation, ne pas tenir compte des points du corps Y situés dans l'intérieur du cylindre BDAF, et ne considérer par conséquent que la portion du corps Y extérieure à ce cylindre, sauf à doubler le résultat obtenu. Or, la composante horizontale de l'attraction du corps X sur cette partie *extérieure* du corps Y est à chaque point normale au périmètre *abc* et égale à P par unité de longueur de ce périmètre.

» Considérons un élément *bb'* de ce périmètre; lorsque le corps Y se déplace très-peu en glissant, les points de ce

corps qui étaient primitivement en b et b' viennent en c et c'; la force $P \times bb'$, qui s'oppose à la séparation sur l'élément bb' du périmètre, a produit un travail résistant précisément égal au produit de P par l'aire du parallélogramme infinitésimal $bb'cc'$; or, la somme de tous les parallélogrammes semblables répartis tout le long du périmètre abc représente précisément la surface mise à nu à chaque instant sur chacun des deux corps X et Y; donc, à chaque instant, le travail des forces résistantes considérées est égal au produit de cette surface par P, et, quand la séparation est complète, le travail effectué par ces forces est égal à PS, S étant la surface totale de la section AB du corps; enfin, comme il faut doubler ce résultat d'après ce que nous avons dit, on aura pour le travail total de la séparation

$$2PS$$

ou

$$S\pi\Delta^2 \int_{\lambda}^{\varepsilon} r\varphi(r)\,dr,$$

comme on l'avait trouvé. Ajoutons qu'au début de la séparation la force qui s'oppose à cette séparation n'est pas égale à ce qu'elle devient plus tard quand la saillie BC du corps Y sur le corps X surpasse ε; mais la différence qui en résulte est négligeable dans le travail total (*). »

189. Une lame liquide d'épaisseur e tend (n° 177) sans cesse à se contracter dans tous les sens avec une force F désignée par P dans le n° 188, par unité de longueur pour chaque face, en tout 2F; mais, pour que l'étude de ce phénomène soit complète, il est nécessaire d'examiner jusqu'à quel point e peut diminuer sans que ce résultat soit mo-

(*) Ce paragraphe n'a pour objet que de démontrer par des calculs d'attraction les théorèmes découverts par M. Dupré au moyen d'autres considérations; je laisse donc à mon savant collègue le soin d'en tirer toutes les conséquences.

difié. Je distinguerai deux cas selon que e surpasse ε ou lui est inférieur.

Premier cas. $e \geqq \varepsilon$. — Une tranche carrée de surface indéfinie b^2 et d'épaisseur $2e$ exige un travail $2Fb^2$ pour sa séparation perpendiculaire en deux tranches d'épaisseur e. Si on met ensuite les deux tranches bout à bout et si on appelle F_1 la force de contraction moyenne par unité de longueur sur chaque face pendant que la longueur $2b$ et l'épaisseur e redeviennent b et $2e$, on obtient un travail $2F_1 b^2$ qui, d'après le principe de l'équivalence, doit égaler le travail dépensé d'abord. On a donc

(360) $$F_1 = F.$$

En passant de $e + de$ à $2e + 2de$, on aurait la même force de contraction moyenne, et, puisque F est par définition la valeur entre $2e$ et $2e + 2de$, on est en droit d'affirmer que cette valeur s'applique à l'intervalle compris entre e et $e + de$, c'est-à-dire que :

La force de contraction est indépendante de l'épaisseur de la lame liquide, tant que cette épaisseur ne descend pas au-dessous de ε.

Second cas. $e < \varepsilon$. — On arrive par des raisonnements analogues à prouver que la force de contraction est moindre que $2F$, en remarquant que le travail de séparation perpendiculaire est lui-même moindre que $2F$. Dans les paragraphes **176** et **180**, les épaisseurs ne doivent jamais être supposées moindres que ε.

190. Le cas limite $e = \varepsilon$ mérite une attention particu-

Fig. 14.

C D
A B
A′ M B′
C′ D′

lière. A une distance x de la face AB, en M par exemple,

l'attraction au contact dans le sens normal a pour expression

$$(361) \qquad A - f(x) - f(\varepsilon - x),$$

$f(x)$ désignant l'attraction par unité de surface de deux couches d'épaisseurs indéfinies séparées par l'intervalle x. Pour le faire voir, il suffit d'ajouter et de retrancher les actions des couches ABCD et A'B'C'D' d'épaisseurs $\varepsilon - x$ et x, puis d'écrire les valeurs algébriques des résultats. On obtient l'attraction moyenne en multipliant par dx, intégrant de o à ε et divisant ensuite par ε, ce qui donne

$$(362) \qquad A - \frac{4F}{\varepsilon}.$$

Parallèlement au plan tangent, l'attraction moyenne doit surpasser cette expression de $\frac{2F}{\varepsilon}$, elle a donc pour valeur

$$(363) \qquad A - \frac{2F}{\varepsilon}.$$

Elle égale (n° 180) *l'attraction normale moyenne de* o *à* ε, *relative au cas d'une épaisseur indéfinie.*

Ces divers résultats sont faciles à établir aussi en ajoutant des angles dièdres droits, comme M. Massieu l'a fait dans la *fig.* 10, afin de rendre l'attraction au contact complète, puis retranchant les actions des parties ajoutées.

191. *Seconde limite de* ε. — Quand on laisse subsister longtemps une bulle après l'avoir formée, l'épaisseur de la lame liquide diminue dans le haut par l'action de la pesanteur. Si elle communique avec un manomètre dont l'indication demeure invariable, on en conclut que la plus faible épaisseur et *à fortiori* l'épaisseur moyenne surpassent ε. Il est assez difficile de déterminer l'épaisseur moyenne par l'observation préalable du volume du liquide qui doit être soufflé en bulle; mais l'observation des couleurs qui apparaissent dans le haut de l'enveloppe avant qu'elle crève

donne, du moins pour certains liquides, une *limite supérieure* ε_1 de ε (*voir* la remarque du n° 173). Pour l'eau de savon, en faisant usage des nombres obtenus par Newton dans l'étude des anneaux colorés, on arrive à

$$\varepsilon < \frac{1^{mm}}{9000}.$$

192. De la connaissance de A, de F et de cette limite on peut déduire plusieurs formules qui conduisent à des nombres inférieurs au nombre N des molécules contenues dans l'unité de volume d'un corps quelconque, du millimètre cube, par exemple. Au moyen de plans parallèles à l'une des faces, opérons le partage en n tranches ayant chacune pour épaisseur la distance des centres de deux molécules voisines. Pour opérer la séparation du cube en deux parties d'épaisseurs plus grandes que ε, il faut un travail $2F$ beaucoup plus grand que le travail $2F_1$ nécessaire pour séparer la première des tranches. La division en n tranches exigera donc un travail $2nF_1$ considérablement moindre que $2nF$. D'ailleurs, le travail α de désagrégation restant à effectuer est négligeable en présence du travail total de désagrégation A, et il en résulte

$$(364) \qquad A = 2nF_1 < 2nF.$$

F_1 est inconnu; j'ai au contraire étudié A et F; ce sont ces quantités qu'il faut conserver. Pour obtenir la formule utile, remarquons que N est le produit de n^3 par un coefficient qui dépend de l'arrangement et serait $\sqrt{2}$ si l'on supposait les molécules voisines également éloignées les unes des autres et formant des tétraèdres réguliers. Ce coefficient n'a d'ailleurs pas d'importance et l'on peut se borner à remplacer n^3 par N, ce qui donne

$$(365) \qquad N > \left(\frac{A}{2F}\right)^3.$$

Si l'on refusait de considérer comme négligeable le travail α, on pourrait fournir une autre démonstration. On concevrait enlevées au moyen d'un travail $2F_1$ sur une face du cube un système de molécules disposées à des distances ε les unes des autres et dont le nombre serait

$$(366) \qquad n = \frac{2}{\varepsilon^2\sqrt{3}}.$$

On produirait ensuite un mouvement des molécules restantes destiné à maintenir plane la face du cube; cela n'occasionnerait aucune nouvelle dépense de travail (abstraction faite du travail dû aux frottements qui est étranger à la question); il y aurait même un travail produit si les trous à combler n'étaient point négligeables. Imaginons qu'on recommence la même opération n' fois et qu'il ne reste rien; la désagrégation sera totale et l'on aura

$$(367) \qquad A = 2n'F_1 < 2n'F.$$

Le nombre total des molécules est $nn' = N$; il est donc facile d'obtenir par la multiplication de (366) et (367) la limite

$$(368) \qquad N > \frac{A}{F\varepsilon^2\sqrt{3}}.$$

Enfin, on peut encore concevoir un cube formé par un système de molécules distantes des molécules voisines de la quantité ε; le nombre sera $\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon^3}$. Le travail de désagrégation restant à accomplir sera négligeable d'après la définition même de ε et, comme dans un corps réel il a une grande valeur à l'état solide et à l'état liquide, sans être entièrement négligeable même dans les gaz et les vapeurs ordinaires, on voit que les molécules y sont plus rapprochées et plus nombreuses, c'est-à-dire qu'on a

$$(369) \qquad N > \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon^3}.$$

On a vu (n° 173) que 2F est moindre que $A\varepsilon$; cette remarque suffit pour déduire (368) et (369) avec facilité de (365). ε étant inconnu, on remplace cette quantité, dans les formules qui la contiennent, par une limite supérieure (n° 191); dans la relation (365), au contraire, tout est connu et les applications numériques n'offrent aucune difficulté. Pour l'eau on trouve

$$N > 125000000000000000000.$$

Dans un cube de ce liquide ayant pour côté 1 millième de millimètre, lequel pèse mille millions de fois moins que 1 milligramme et ne peut être vu qu'à l'aide d'un bon microscope, il y a donc plus de cent vingt-cinq mille millions de molécules si, comme il est presque impossible d'en douter, la distance des centres de deux molécules voisines est extrêmement petite par rapport à ε.

193. Soit maintenant k le nombre de fois que ε contient la distance des centres de deux molécules voisines, on a

$$(370) \qquad n\varepsilon = K,$$

d'où

$$(371) \qquad n = \frac{K}{\varepsilon} = \frac{KA}{A\varepsilon} < K\frac{A}{2F}$$

et, en remplaçant n^3 par N,

$$(372) \qquad N < K^3\left(\frac{A}{2F}\right)^3.$$

K étant inconnu, cette relation n'est pas susceptible d'être immédiatement mise en nombre; mais elle peut fournir une conséquence d'une hypothèse faite sur cette quantité.

SUR LA COMPOSITION DE LA SOUDE EXTRAITE DU SEL MARIN PAR LE PROCÉDÉ DE LE BLANC ;

PAR M. J. PELOUZE.

Les carbonates de potasse et de soude ont été jusqu'au commencement du XIXe siècle presque exclusivement extraits, le premier des cendres des plantes ligneuses, le second des plantes marines et de celles qui croissent sur les bords de la mer; mais une révolution complète, amenée par les progrès de la Chimie, a changé un état de choses qui n'était plus en rapport avec les besoins croissants de l'industrie.

Aujourd'hui une grande partie de la potasse est extraite des eaux mères des marais salants et des salins de betteraves : la découverte des bancs de sels doubles de potasse et de magnésie de Stassfurt est venue surtout faire la plus rude concurrence aux anciens procédés.

L'industrie de la soude a profité plus encore que celle de la potasse des découvertes modernes; un homme dont le nom sera immortel, Le Blanc, a réalisé la solution d'un des problèmes les plus importants qui pussent être proposés aux chimistes, celui d'extraire la soude de son véritable minerai, c'est-à-dire du sel marin. Non-seulement Le Blanc a atteint cet immense résultat, mais son procédé s'est propagé sans modification dans tous les pays.

Le procédé de Le Blanc est très-simple. Il consiste à chauffer au rouge un mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon. La masse lessivée fournit d'un côté du carbonate de soude et de la soude caustique, et de l'autre un résidu connu sous le nom de *marc de soude* ou *charrée*, formé principalement de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et de chaux.

Les proportions employées par Le Blanc ont peu varié, mais celles auxquelles il s'était arrêté, et qui ont été généralement conservées, sont les suivantes :

Sulfate de soude.......	100 parties.
Carbonate de chaux....	105 parties.
Houille..............	40 à 50 parties.

Le sulfate de soude contient quelques millièmes et quelquefois plusieurs centièmes de matières étrangères, surtout quand il a été fait avec du sel gemme; mais il en est de même du carbonate de chaux, de sorte qu'il en résulte à peu de chose près une compensation qui maintient le rapport dont il a été question entre ces sels.

Ce rapport correspond à peu près exactement à 2 équivalents de sulfate de soude contre 3 équivalents de carbonate de chaux. Dans quelques usines on a diminué la proportion de calcaire, qui ne représente plus que $2^{éq},5$ ou $2^{éq},6$ contre 2 équivalents de sulfate.

Le sulfure de calcium a longtemps été regardé comme soluble dans l'eau; il n'est pas étonnant que le marc de soude, qui ne s'y dissout pas et qui contient de la chaux, ait été considéré comme un sulfure rendu inaltérable et insoluble par sa combinaison avec cette base.

Thenard eut la première idée d'un oxysulfure de calcium. Bientôt après, en 1830, M. Dumas admit la même hypothèse et lui donna un développement si complet, qu'elle fut admise sans contestation.

Se fondant sur les proportions de calcaire et de sulfate de soude indiquées par Le Blanc et employées par les fabricants, il calcula *à priori* la composition de l'oxysulfure de calcium et lui donna la formule (2 CaS, CaO).

M. Dumas n'a jamais publié d'analyses de soudes ni de charrées. Je dois noter ce point important, car le désaccord entre nous ne portera que sur des appréciations exclusivement théoriques, et non sur des expériences.

Les premiers chimistes qui ont nié l'existence de l'oxysulfure de calcium et combattu la théorie dont il s'agit sont MM. Gossage et Kynaston; mais c'est certainement à M. Dubrunfaut (1) et surtout à M. Scheurer-Kestner (2) que sont dus les travaux les plus précis et les plus remarquables sur la composition et sur la théorie de la formation de la soude artificielle (3).

La soude brute contient quatre substances qu'on peut considérer comme essentielles à sa composition, et qui seules jouent un rôle important dans ses réactions. Ce sont : le carbonate de soude, le sulfure de calcium, le carbonate de chaux, la chaux.

Ces substances représentent les $\frac{4}{5}$ environ du poids de la soude.

On peut regarder, non pas comme accidentelles, car on les rencontre toujours, mais comme des matières étrangères ou impures, celles qui sont apportées par les cendres de la houille, par l'argile contenue dans le sel gemme et dans les calcaires, les briques des fourneaux, les outils en fer, etc.

En voici l'énumération : le charbon, l'alumine, la silice, l'oxyde de fer, la magnésie, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique.

Le charbon est libre de toute combinaison. Comme la craie, et pour la même raison, c'est-à-dire afin d'assurer la décomposition complète du sulfate de soude, il est toujours employé en excès. La proportion qu'on retrouve dans la soude varie en général de 1 à 4 pour 100, et de 2 à 6 pour 100 dans la charrée.

---

(1) *Les Mondes*, 1864, p. 515.

(2) *Recherches théoriques sur la préparation de la soude par le procédé Le Blanc*, par M. Scheurer-Kestner (*Annales de Chimie et de Physique*, avril 1864).

(3) M. J. Kolb vient de publier un Mémoire très-important, sur ce même sujet, dans le numéro de Janvier des *Annales de Chimie et de Physique*.

La silice est pour la plus grande partie soluble directement dans les acides. Elle est en combinaison avec la chaux, l'alumine, la magnésie, et avec une quantité notable de soude; la plus grande partie de cet alcali est retenue dans le marc, et perdue pour la fabrication. Son poids varie dans les charrées de 1 à 4 pour 100; on rencontre encore dans la soude brute des quantités toujours très-faibles de plusieurs autres substances, telles que l'ammoniaque, le cyanogène, le manganèse, etc.

On s'accorde à considérer la soude brute comme ne contenant pas de soude caustique, parce que l'alcool ne sépare aucune trace de cette matière; mais on pouvait objecter que cette soude y existe à l'état anhydre et que sous cette forme elle est insoluble dans l'alcool. L'expérience suivante fait disparaître cette objection : si on mouille de la soude brute avec de l'eau, on constate qu'elle ne cède aucune trace d'alcali à l'alcool, même après un contact prolongé. Il est évident que si elle renfermait de l'oxyde de sodium anhydre, celui-ci s'unirait à l'eau qui le rendrait directement soluble dans l'alcool.

Voici d'autres faits qui viennent à l'appui des assertions qui précèdent et qui montrent en même temps qu'il existe une quantité notable de chaux caustique dans la soude brute.

Si on agite cette matière bien pulvérisée avec de l'eau froide et qu'on prolonge le contact de ce mélange pendant plusieurs jours, la liqueur contient presque exclusivement du carbonate de soude et de la soude caustique. Son titre alcalimétrique varie selon les usines, et quelquefois dans le même établissement, de 36 à 42 degrés. Dans ce nombre la soude caustique entre pour des proportions comprises entre 5 et 15 degrés, le sulfure de sodium pour quelques millièmes seulement.

Si au lieu d'agiter la soude brute avec l'eau on la lave sur un filtre, elle fournit, quelle que soit sa provenance, le

même titre alcalimétrique qu'après une longue agitation avec l'eau, mais la soude caustique y est en proportion deux ou trois fois moins considérable que dans l'expérience précédente. Dans le premier cas on a laissé à la chaux le temps de réagir sur le carbonate de soude et de le caustifier; dans le second, la rapidité des lavages et le soin qu'on met à ne pas multiplier les points de contact de la chaux avec le carbonate de soude entravent la réaction dont il s'agit, et une partie beaucoup plus considérable du carbonate échappe à la chaux.

Ces expériences fournissent deux marcs bien différents : le premier, dans lequel la chaux a été carbonatée, parce qu'elle a rendu caustique une quantité correspondante de carbonate de soude, n'exerce plus d'action sur une dissolution de ce sel.

Le second marc, au contraire, lui enlève rapidement son acide carbonique et produit une nouvelle quantité de soude caustique, qui ajoutée à la première est la même que celle qui aurait été obtenue directement par le contact et l'agitation prolongés de l'eau avec la soude brute.

Les fabricants savent bien que la soude brute fournit plus ou moins de caustique selon la manière dont on la lessive, et les expériences que je viens de rapporter ne les étonneront pas, si déjà ils ne les ont faites eux-mêmes. Je dois, pour être juste, ajouter que M. Scheurer-Kestner a montré, avant moi, par des expériences faites dans des conditions un peu différentes, que la soude caustique ne se forme que lentement par l'action de l'eau et à mesure de l'hydratation de l'oxyde de calcium.

J'insiste sur ces expériences, qui sont propres à jeter la plus vive lumière sur l'état de la chaux dans la soude brute et le marc de soude.

Dans la théorie que je combats, celle de l'oxysulfure de calcium ($2\,CaS, CaO$), la chaux n'étant pas libre ne devrait avoir aucune action sur le carbonate de soude, surtout à de

basses températures; cependant les lessives sont toujours plus ou moins caustiques : cela n'est contesté par personne.

Les partisans de cette théorie sont donc obligés, pour expliquer un fait aussi authentique, de recourir à une hypothèse peu plausible qui consiste à considérer la chaux comme existant sous deux états dans la soude brute : à l'état de liberté, c'est la partie qui caustifie le carbonate de soude; à l'état de combinaison, c'est celle qui reste dans le marc.

Mais il y a des soudes qui ne renferment que 3 ou 4 pour 100 de chaux, sous une forme autre que celle de sulfure et de carbonate. Cette petite quantité de chaux n'est-elle pas hors de toute proportion atomique avec le sulfure de calcium?

L'analyse, il est vrai, accuse dans certaines soudes jusqu'à 10 pour 100 de chaux libre, mais leur propriété de rendre caustique une quantité équivalente de carbonate de soude montre clairement que cette base ne s'y trouve pas en combinaison avec le sulfure de calcium. D'ailleurs ces diverses qualités de soude brute fournissent des marcs sans chaux libre ou avec quelques millièmes seulement de cette base.

Les charrées de fabriques contiennent, selon la manière dont le lessivage a été effectué, de $\frac{1}{2}$ à 4 pour 100 de chaux libre.

Je rapporterai une des expériences faites sur la charrée de Chauny; elle servira d'exemple pour le cas où il s'agit de recherches semblables.

10 grammes de marc sec et en poudre fine ont été maintenus en ébullition pendant quelques minutes avec 10 grammes de carbonate de soude cristallisé et environ 200 centimètres cubes d'eau; on a filtré et lavé. Cette dissolution a été précipitée par un excès de chlorure de baryum pour la débarrasser du carbonate alcalin; la liqueur et les eaux de lavage ont été mélangées et divisées en deux parties égales.

La première moitié a exigé $3^{cc},2$ d'acide sulfurique normal pour être neutralisée; elle contenait donc 6,4 degrés alcalimétriques de soude caustique et de monosulfure de sodium, soit pour la totalité 12°,8.

L'autre moitié a été mise dans un vase d'un litre rempli d'eau froide et sursaturée par l'acide sulfurique étendu; il a fallu, pour enlever l'hydrogène sulfuré, $15^{cc},8$ d'une dissolution de sulfate de cuivre, dont 4 centimètres cubes représentent 1 degré alcalimétrique : $\frac{15,8}{4} = 3°,9$; ce titre doit être doublé pour revenir à la liqueur primitive, ce qui donne pour les sulfures 7°,8. Les 12,8 degrés alcalimétriques doivent être comptés ainsi :

Sulfure	7°,8
Soude caustique	5°

Ces 5 degrés de soude caustique indiquent que le marc contenait 1,425 pour 100 de chaux libre.

Un autre échantillon de la même charrée, qui donne 1,425 de chaux indiquée par 5 degrés alcalimétriques de soude caustique, après avoir été détruit en grande partie par une ébullition prolongée avec du carbonate de soude, a produit la même quantité de soude caustique, savoir : 5 degrés pour 10 grammes de matière.

Voyons les conséquences de ce mode de décomposition appliqué à la recherche de la constitution de la soude brute.

La soude brute mêlée pendant quelques heures avec de l'eau tiède lui cède toutes ses parties solubles.

Supposons qu'un essai alcalimétrique indique pour 5 grammes de matière 40 degrés, un autre essai 8 degrés de soude caustique, et une dernière expérience 0°,5 de sulfure, nous en concluons que cette soude contient :

Carbonate de soude	31°,5
Soude caustique	8°
Monosulfure de sodium	0°,5

Une partie du même échantillon de soude, encore sous le poids de 5 grammes, est maintenue pendant *quatre heures* en ébullition avec de l'eau. Le carbonate de soude est pour la plus grande partie détruit; au lieu de 31 degrés de carbonate, il ne m'en reste plus que 11°,5, et au lieu de 0°,5 de sulfure, j'en ai 20. Je les obtiens par la destruction d'un composé sulfuré; mais le degré de soude caustique reste le même, il est toujours de 8 degrés, et j'en conclus que la soude en question ne contenait pas de chaux à l'état d'oxysulfure; car, si elle s'y trouvait sous cette forme, elle serait apte à caustifier le carbonate de soude tout comme celle dont la proportion est représentée par les 8 degrés dont il s'agit.

Cette expérience et celle dans laquelle l'acide carbonique passe de la soude sur la chaux, dans le sein de l'eau froide, me paraissent démontrer de la manière la plus nette et la plus certaine qu'il n'existe d'oxysulfure ni dans la soude brute ni dans les charrées.

L'analyse fournit une autre preuve de cette assertion. Ainsi, j'ai trouvé dans la soude brute un excès de chaux correspondant à la quantité de soude caustique qu'elle produit par l'action suffisamment prolongée de l'eau.

J'ai constaté d'un autre côté qu'un marc de soude produit au laboratoire par l'action prolongée de l'eau sur une soude commerciale contient assez d'acides sulfhydrique et carbonique pour neutraliser la totalité de la chaux. Quelquefois, cependant, il y a, relativement à ces deux acides, un excès de chaux de $\frac{1}{2}$ à $1\frac{1}{2}$ pour 100. Cette circonstance n'a aucune importance quant aux théories qu'il s'agit de comparer et de juger; elle est due sans doute à ce que de très-petites quantités de chaux existent en combinaison avec la silice et l'alumine.

J'ai analysé le marc que laisse la soude de Thann dont M. Scheurer-Kestner avait bien voulu m'envoyer un échantillon, et j'y ai trouvé comme moyenne de plusieurs résul-

tats concordants :

Soufre	24,4
Calcium	41,0
Acide carbonique	11,0

qui correspondent à :

Sulfure de calcium	54,9
Carbonate de chaux	25,0

Une analyse de M. Scheurer-Kestner lui avait donné, sur un autre échantillon de soude de la même fabrique :

Soufre	29,0
Calcium	49,1
Acide carbonique	13,7

abstraction faite des matières étrangères (charbon, silice, alumine). Ce dosage s'accorde parfaitement avec mes résultats.

Pour mieux faire saisir cette concordance, voici les nombres rapportés à 100 :

	Mon analyse.	Analyse de M. Scheurer-Kestner.
Soufre	31,9	31,4
Calcium	53,6	53,5
Acide carbonique	14,3	15,0

Ces analyses marchent d'accord avec les proportions de sulfate de soude et de carbonate de chaux employées par M. Kestner pour la fabrication de la soude (100 de sulfate et 90 de craie).

En transformant par le calcul le soufre (24,4) en sulfate de soude et le calcium (41) en carbonate de chaux, on a :

Sulfate de soude	108
Carbonate de chaux	102,5

ou

Sulfate	100
Carbonate	90,4

A Chauny, où l'on emploie plus de calcaire qu'à Thann,

la moyenne de plusieurs analyses de marc de soude obtenu au laboratoire, après un contact prolongé entre l'eau et la soude, m'a donné :

Soufre......................	20,40
Calcium.....................	38,10
Acide carbonique.............	15,00

qui représentent 45,9 de sulfure de calcium et 34 de carbonate de chaux.

Ces proportions correspondent à 100 de sulfate de soude et à 105 de calcaire, qui sont en usage à Chauny.

La composition de ces charrées concourt donc avec leurs propriétés pour démontrer qu'elles ne contiennent pas de chaux libre. Toutes deux sont formées de sulfure de calcium, de carbonate de chaux, et ne diffèrent que par les proportions de ces deux substances.

Si on employait plus de calcaire relativement au sulfate de soude, on aurait sans aucun doute une soude qui laisserait un marc encore plus chargé de carbonate de chaux, mais qui n'en serait pas moins formé de ce sel et de sulfure de calcium, car il n'y a point d'exception à la règle suivante : *Toute soude brute, formée dans des conditions industrielles, donne, par un contact suffisamment prolongé avec l'eau, un marc dans lequel la saturation de la chaux est complète.*

La charrée retenant à peu près complétement le soufre et le calcium contenus dans la soude brute, les analyses qui précèdent confirment l'opinion générale des fabricants, que la flamme bleue qui jaillit de la soude en fusion ne contient pas d'acide sulfureux. S'il n'en était pas ainsi, le rapport primitif serait dérangé : on y trouverait moins de soufre et plus de calcium, et l'on a vu que dans les usines de Thann, comme dans celles de la compagnie de Saint-Gobain, ce rapport présente exactement celui des matières premières.

t peu important que le soufre se brûle ou non pen-

dant la fabrication de la soude, puisqu'on ne tire aucun parti des charrées; mais il n'en est pas de même du sodium.

Il est de notoriété que le sulfate de soude ne fournit pas à beaucoup près le rendement théorique. Certains fabricants croient que la perte dans la première opération, celle de la soude brute, est due à une volatilisation du sodium. C'est une chose à examiner et dont je m'occupe. Mais ce qu'il y a de certain, c'est que le marc de soude contient en général 3 à 4 pour 100 d'alcali qui sont perdus pour le fabricant.

Le sulfure de sodium qui se forme pendant le lessivage correspond à son équivalent de carbonate de soude et représente une autre perte.

Dans un précédent Mémoire sur le sulfure de calcium, j'ai fait voir que ce composé est altéré par l'eau, bien qu'en faible proportion, et que de cette décomposition résulte un sulfhydrate de sulfure, ce qui est d'ailleurs conforme aux indications de M. Rose.

Le bisulfhydrate jouissant de la propriété de saturer l'acide sulfurique, il en résulte que les essais de soude brute faits en lessivant cette matière sont difficiles et jusqu'à un certain point inexacts (1).

Une certaine quantité de sulfhydrate calcaire et de chaux même peut venir s'ajouter aux sels alcalins, de sorte que l'on court le danger de porter beaucoup trop haut le degré alcalimétrique et de se tromper même de plusieurs centièmes sur ce degré. On est ici placé entre deux écueils, celui de ne pas assez laver et celui de trop laver la soude brute. On obvie d'une manière, sinon rigoureusement exacte, du moins très-satisfaisante, à ces inconvénients, en agitant pendant une heure 30 grammes de soude passée au

---

(1) Je me propose de faire une étude plus approfondie de ce sel. J'ai essayé vainement de l'obtenir à l'état solide. Sa dissolution se décompose par la concentration et laisse déposer de beaux cristaux d'hydrate de chaux, ayant pour formule : CaO, HO.

tamis avec 300 centimètres cubes d'eau. 50 centimètres cubes de dissolution représentent la prise d'essai ordinaire, celle de 5 grammes; le reste sert aux essais de caustique et de sulfure.

Tout récemment, MM. E. Kopp et W. Hofmann, jeune chimiste attaché à l'usine de Dieuze, ont fait connaître des expériences qui, si elles étaient exactes, viendraient à l'appui de la théorie de l'oxysulfure de calcium.

M. E. Kopp a remarqué qu'un marc de soude analysé par M. W. Hofmann ne produisait avec le carbonate de soude que des quantités insignifiantes de soude caustique, bien qu'on ait trouvé plus de 12 pour 100 de chaux dans cette charrée.

On comprend que je ne puisse contester un résultat qu'il n'est pas en mon pouvoir de vérifier : je demande cependant la permission de dire ici que j'ai examiné des charrées provenant de bien des sources différentes et que je n'en ai pas trouvé une seule présentant une composition aussi anormale que celle dont il s'agit, car indépendamment d'une proportion énorme de chaux non combinée aux acides sulfhydrique et carbonique, la charrée analysée par M. Hofmann contenait 7 pour 100 de sulfure de sodium (1). Je considère comme exceptionnelle la charrée dont parle M. Kopp, et je suis convaincu que cet habile chimiste voudra bien en examiner de nouveau la composition et les réactions.

Je serai plus explicite sur la Note envoyée il y a quelques jours à l'Académie par M. W. Hofmann sur l'oxysulfure de calcium, car il signale des expériences que chacun peut facilement répéter.

M. Hofmann produit de l'oxysulfure en calcinant avec du charbon un mélange de 2 équivalents de sulfate de chaux et 1 équivalent de chaux vive. Remarquant que le composé

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, janvier 1866.

ainsi préparé est impropre à caustifier le carbonate de soude, il en conclut que c'est de l'oxysulfure de calcium ($2CaS, CaO$), dont l'existence jusqu'alors avait été tant contestée. En conséquence, il se croit autorisé à considérer avec M. Kopp le marc de soude comme une combinaison identique avec celle dont il est question. Si, comme je le crois, les expériences de M. Scheurer-Kestner et les miennes sont exactes, l'existence de l'oxysufure de calcium, fût-elle parfaitement constatée, ne changerait rien à nos conclusions.

Quoi qu'il en soit, j'ai voulu vérifier les expériences de M. Hofmann et n'ai pas tardé à reconnaître que l'oxysulfure de calcium ne se forme pas dans les conditions qu'il indique. Quand on porte à une température rouge avec un excès de charbon un mélange de 2 équivalents de sulfate de chaux et 1 équivalent de chaux, le sulfate se réduit et l'acide carbonique qui résulte de cette décomposition se divise en deux parties, dont l'une se dégage et l'autre se combine avec la chaux. De là résulte un mélange de sulfure de calcium et de carbonate de chaux naturellement impropre à la caustification du carbonate de soude. C'est sans doute la matière qu'a obtenue M. Hofmann et qu'il a prise pour de l'oxysulfure.

Mais si on porte plus haut la température du mélange, le carbonate calcaire se détruit, et on s'en assure facilement en examinant le gaz que l'acide chlorhydrique dégage de la matière calcinée. Ce gaz ne contient plus d'acide carbonique : c'est de l'hydrogène sulfuré entièrement absorbable par un sel de cuivre ou de plomb.

Après une décomposition ainsi achevée, le produit caustifie, non-seulement avec l'eau chaude, mais encore avec l'eau froide, le carbonate de soude ; c'est en effet un mélange de chaux et de sulfure de calcium comme celui qu'on trouve dans la soude brute, et l'on est ainsi conduit bien plutôt à contredire qu'à confirmer l'opinion des partisans de la

théorie qui admet l'existence d'un oxysulfure dans la soude.

M. Hofmann a encore avancé qu'on obtient son nouveau composé par la calcination directe du sulfure de calcium avec la chaux.

Cette seconde assertion, sur laquelle il ne s'est pas d'ailleurs arrêté et qui était sans doute basée sur un rapprochement théorique, n'est pas exacte : c'est encore un simple mélange de sulfure et de chaux libre qui enlève comme le premier l'acide carbonique au carbonate de soude.

En résumé, l'analyse des substances qui constituent la soude brute et l'étude de leurs réactions m'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° La soude brute est un mélange de carbonate de soude, de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et de chaux libre.

2° Une soude brute, prise indistinctement dans une usine, donne par un contact *prolongé* avec l'eau, soit à froid, soit à chaud, une quantité de soude caustique proportionnelle à celle de la chaux libre qu'elle renferme. Dans ces conditions, la soude laisse pour résidu un marc dans lequel la totalité de la chaux est neutralisée par les acides sulfhydrique et carbonique. Une telle charrée est impropre à caustifier le carbonate de soude avec lequel on la met en réaction, et on peut la détruire avec un carbonate alcalin sans que de sa décomposition résulte la moindre proportion de soude caustique, ce qui aurait lieu infailliblement s'il restait dans cette charrée de la chaux unie à du sulfure de calcium.

Les soudes brutes du commerce contiennent de 6 à 20 degrés de soude caustique, qui représentent 3,5 à 11,5 pour 100 de chaux libre.

3° Le marc de soude, tel que le fournissent les soudières, n'étant pas obtenu dans des conditions qui assurent d'une manière complète la réaction de la chaux sur le carbonate de la soude brute, contient en général une petite quantité

de chaux libre dont on constate la présence et la proportion, soit par l'analyse, soit par la propriété qu'elle présente de caustifier le carbonate de soude.

Plusieurs fois j'ai constaté par ces moyens que des charrées ne retenaient plus que des fractions de centième de chaux libre; mais en général on en rencontre de 1 à 3, quelquefois même de 3 à 6 pour 100.

4° Étant donnée une soude brute, on peut, suivant la manière dont on la lessive, laisser ou ne pas laisser de chaux libre dans sa partie insoluble.

Cette circonstance explique comment certaines charrées sont aptes à caustifier le carbonate de soude, tandis que d'autres, dans lesquelles la saturation de la chaux par l'acide carbonique est complète, sont dépourvues de cette faculté.

5° Rien ne démontre jusqu'à présent l'existence de l'oxysulfure de calcium ($2CaS, CaO$) ni de toute autre combinaison de chaux et de sulfure de calcium.

La calcination du sulfure de calcium avec la chaux, comme celle du sulfate de chaux avec la chaux vive et le charbon, présente, en quelque proportion que ce soit, tous les caractères d'un simple mélange de sulfure et d'oxyde de calcium.

MÉMOIRE SUR LA POSITION DES POLES dans l'intérieur des barreaux aimantés, et sur la mesure absolue des forces magnétiques (1);

Par M. POUILLET.

Les deux questions indiquées dans le titre de ce Mémoire peuvent être comptées parmi celles qui tiennent de plus près à la théorie générale du magnétisme.

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 257, séance du 5 février 1866.

La première a été résolue par Coulomb, mais seulement pour quelques cas particuliers, dans cette belle série de Mémoires qui termine la collection de l'ancienne Académie des Sciences de 1784 à 1790. C'est là que notre illustre confrère posa le premier les bases fondamentales de la théorie du magnétisme et de l'électricité.

La seconde a été signalée et résolue par Poisson, dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 28 novembre 1825. Ici l'on voit, pour la première fois et d'une manière parfaitement nette, où il faut chercher la commune mesure des forces magnétiques et quelles sont les données essentielles qu'il faut demander à l'expérience; mais il est, je crois, permis d'ajouter que ces expériences, telles que Poisson les avait conçues, présentaient des difficultés insurmontables ou presque insurmontables.

Il était réservé à Gauss d'instituer un peu plus tard, en 1833, la méthode qui donne la première solution pratique de cette grande question.

On sait que cette méthode de Gauss est universellement adoptée, à quelques modifications près, dans tous les observatoires magnétiques établis, depuis 1840, en Allemagne, en Russie, en Belgique, et sur un grand nombre de points des possessions Britanniques.

Ces observatoires, répandus dans toutes les régions du globe, travaillent de concert depuis vingt-cinq ans à découvrir, à mesurer, à expliquer tous les phénomènes qui ont ou qui semblent avoir quelque liaison avec le magnétisme terrestre.

Le Mémoire dont je présente ici l'extrait n'a aucunement pour objet de discuter l'ensemble des documents recueillis pendant cette longue période, et dont une partie très-considérable est déjà publiée; il n'a pas non plus pour objet de soulever quelque controverse sur la méthode de Gauss, dont la haute importance est si bien constatée; il se restreint exclusivement aux deux questions que j'ai rappe-

lées dans le titre, la seconde même n'y est traitée que comme un corollaire ou une application de la méthode à laquelle j'ai été conduit pour résoudre la première, c'est-à-dire pour trouver la position des pôles dans les barreaux aimantés.

Plusieurs questions se rattachent à cette question principale, par exemple celle de la torsion des fils métalliques, celle de la distribution du magnétisme dans les corps doués de forces coercitives différentes, celle de l'équilibre dans divers azimuts sous l'influence du couple terrestre et celle des oscillations correspondantes, etc., etc. Ces questions occupent une grande place dans mon Mémoire et doivent en retarder la rédaction; mais il m'a semblé qu'il pourrait être utile de faire connaître dès à présent la méthode elle-même et les premiers résultats qu'elle donne.

Cet extrait se divise en trois paragraphes, sous les titres suivants :

§ I. — Force de torsion des fils et force directrice des barreaux aimantés.

§ II. — Position des pôles et mesure absolue de la force magnétique dans les barreaux cylindriques ou prismatiques.

§ III. — Mesure absolue de la composante horizontale du couple terrestre.

§ I. — Force de torsion des fils et force directrice des barreaux aimantés.

1. *Torsion.* — Les fils de métal propres à mes expériences devaient porter aisément 5 ou 6 kilogrammes sans éprouver d'altération dans leur élasticité. Après beaucoup d'essais sur le laiton et sur le cuivre rouge du commerce, sur de très-beaux échantillons d'aluminium que je devais à l'extrême obligeance de notre confrère M. Henri Sainte-Claire Deville, et sur des fils de cuivre rouge que M. Mouchel (de l'Aigle) avait bien voulu me fabriquer avec des

soins particuliers il y a vingt-cinq ans, j'ai donné la préférence à ces derniers, comme étant plus généralement d'une fidélité parfaite. C'est là une condition importante : si le fil éprouvait des variations pendant la durée des expériences, il y aurait à faire des corrections peu certaines.

On comprend toutefois que ce n'est qu'après avoir été rétendu par des poids convenables et pendant plusieurs jours, qu'un fil acquiert cette force constante qui doit le caractériser.

Une seconde condition est la fixité des points d'attache des deux extrémités du fil à l'endroit précis où la torsion s'arrête; aucun ballottement n'y peut être toléré; cette condition est mal remplie dans les suspensions ordinaires, et cependant rien n'exige des soins plus scrupuleux.

Enfin, lorsqu'il s'agit, non pas de comparer des forces relatives, mais de déterminer la force absolue d'un fil donné, il y a une troisième condition à remplir, c'est l'homogénéité et la régularité géométrique des cylindres pesants que l'on fait osciller autour de l'axe du fil. Je dois à M. Tresca trois cylindres de plomb, très-exactement de même diamètre, mais de hauteurs et de poids différents, qu'il a bien voulu me préparer par ses procédés si ingénieux de compression, et qui m'ont donné des résultats plus précis que ceux que j'avais pu obtenir auparavant.

Ces poids de M. Tresca m'ont servi à déterminer toutes les forces de torsion dont j'ai eu besoin, et à vérifier que pour le même fil les durées des oscillations sont rigoureusement proportionnelles aux racines carrées des poids; mais il n'en est pas de même de la loi relative aux longueurs; avec mes fils on s'exposerait à de grandes méprises si l'on admettait que deux longueurs égales coupées bout à bout ont des forces de torsion égales.

Un compteur à pointage de M. Henri Robert, réglé avec soin pour ces expériences, me donnait la durée des oscillations.

Le fil de cuivre rouge, qui a conduit aux résultats rapportés plus loin, avait une force de torsion

$$\psi = 7^{gr},2479,$$

en prenant le gramme pour unité de poids, la seconde sexagésimale pour unité de temps et le centimètre pour unité de longueur.

Le cylindre de plomb de 5 centimètres de diamètre, pesant $2658^{gr},94$, et 2660 grammes en y comprenant le piton de cuivre qui porte le fil, fait régulièrement 100 oscillations en $339'',7$.

Ainsi, pour tordre le fil de 1 degré, il faut une force

$$\psi_1 = \frac{\psi}{57,3} = 0^{gr},12649,$$

ou un peu plus de 1 décigramme agissant par un bras de levier de 1 centimètre.

Si au lieu d'une seule force on conçoit deux forces égales et symétriquement placées, tendant à tordre le fil dans le même sens avec le même bras de levier de 1 centimètre, chacune d'elles sera égale à

$$\frac{\psi_1}{2} = \nu = 0^{gr},063245.$$

C'est là précisément ce qui arrive quand la torsion se trouve équilibrée par un couple magnétique agissant sur un barreau aimanté horizontal, dont le milieu est dans l'axe du fil. Alors, si l'angle de torsion est A, la force de torsion qui fait équilibre à l'une des forces du couple est νA.

ν est en quelque sorte la constante ou la caractéristique du fil; sa valeur n'a pas éprouvé de variation sensible dans le cours de plusieurs mois, bien que ses nombreuses déterminations aient été faites à des températures ambiantes différant entre elles de 15 à 20 degrés.

Lorsqu'on voudra, comme nous le ferons plus loin, substituer le mètre au centimètre pour unité de longueur,

la valeur de ν deviendra cent fois plus petite, et il faudra avoir soin de prendre

$$\nu = 0^{gr},00063245,$$

le mètre unité de longueur.

2. *Barreaux.* — Les barreaux destinés aux expériences sont rangés par paires, comme on le fait habituellement, chaque paire ayant sa boîte et ses armatures; les boîtes doivent être conservées à bonne distance l'une de l'autre et assez loin du local où se font les expériences.

Chaque barreau est équipé de la manière suivante : après avoir pris son poids et ses dimensions, on colle sur son pourtour trois bandes de papier, l'une vers le milieu de sa longueur, les deux autres vers ses extrémités; sur chacune de ces dernières on en colle encore une autre qui couvre une partie du bout, au milieu de sa largeur : c'est sur ces bandes de papier que l'on marque à l'encre le signe de la paire, le numéro du barreau, le milieu de sa longueur sur les deux faces latérales et le milieu de sa largeur sur les bouts eux-mêmes. Au moyen de ces repères, le barreau s'ajuste dans la chape immédiatement et avec précision, comme nous le verrons tout à l'heure.

Le tableau suivant contient ces éléments pour les douze barreaux.

On y trouve aussi deux colonnes pour les forces directrices H dont il sera question plus loin (4); H est, en degrés, l'angle de torsion du fil pour l'azimut de 90 degrés.

TABLEAU I.

PAIRES.	NUMÉROS.	POIDS en grammes P	DIMENSIONS EN CENTIMÈTRES. LONGUEUR $2l$	l	LARGEUR $2u$	u	ÉPAISSEUR $2e$	FORCE directrice H	VALEUR moyenne H
		grammes.	c	c	c	c	c	°	°
X_1.....	1	2219	59,6	29,8	3,2	1,6	1,50	96,4	97,8
	2	2260	»	»	»	»	1,60	99,2	
X_2.....	1	1079	30,1	15,00	3,20	1,60	1,40	24,0	23,5
	2	1062	»	»	»	»	1,36	23,0	
Y_1.....	1	2350	59,8	29,9	3,30	1,65	1,50	72,5	74,2
	2	2355	»	»	»	»	»	75,9	
Y_2.....	1	585	30,0	15,00	2,50	1,25	0,96	18,8	18,0
	2	585	»	»	»	»	»	17,2	
K_1.....	1	1304	53,40	26,70	2,60	1,30	1,20	66,2	65,8
	2	1309	»	»	»	»	»	65,5	
K_2.....	1	440	37,60	18,80	1,80	0,90	0,80	22,5	23,3
	2	453	»	»	»	»	0,83	24,2	

Les quatre premières paires ont été fabriquées avec soin par M. Limet sur les dimensions que je lui avais demandées ; elles sont deux à deux de même étoffe : X_1 et X_2 d'acier fondu, Y_1 et Y_2 d'acier corroyé ; ces quatre paires ont été aimantées de la même manière.

Les deux paires K_1 et K_2 m'avaient été fournies par M. Ruhmkorff il y a dix ou douze ans ; j'ai lieu de supposer qu'elles sont de même étoffe entre elles et qu'elles ont été aimantées avec le même électro-aimant.

3. *Appareil.* — L'appareil sert à toutes les expériences. Il se compose : 1° d'un support ; 2° d'un cercle de torsion donnant aisément les dixièmes de degré, et portant, sur la verticale de son centre, l'extrémité supérieure du fil de suspension ; 3° enfin d'une chape qui s'adapte à l'extrémité inférieure de ce fil et qui est destinée à porter les barreaux.

Le *support* est formé avec quatre montants carrés de bois, ayant 8 ou 10 centimètres de côté et $2^m,5$ à 3 mètres de hauteur, qui sont assemblés vers le haut par quatre traverses horizontales égales deux à deux, et vers le bas par quatre traverses respectivement pareilles aux premières : ainsi le système est un prisme vertical et rectangulaire dont la base a extérieurement 1 mètre dans un sens et seulement 60 centimètres dans l'autre. Les longues traverses sont deux à deux au même niveau, celles du haut se trouvant à plus de 2 mètres de hauteur, celles du bas à 20 ou 30 centimètres ; il en est de même des petites traverses, mais elles sont ajustées à un autre niveau que les grandes.

Le *cercle de torsion* est porté par une planche solide qui se pose d'abord sur ses deux grandes traverses supérieures et qui s'y fixe ensuite d'une manière invariable. Les conditions de son ajustement sont les suivantes : 1° son axe de rotation doit être vertical et se trouver dans le voisinage de l'axe vertical du support ; 2° l'extrémité supérieure du fil de suspension doit se trouver dans l'axe de rotation

du cercle et en suivre les mouvements. Cela fait, et le piton de cuivre qui porte l'extrémité inférieure de ce fil étant vissé dans l'axe d'un cylindre de plomb de poids convenable, on marque le plan qui, en passant par le fil, vient couper les petites traverses supérieures vers leur milieu; pour cela, il suffit de faire descendre un fil à plomb de chacune de ces traverses, alors on fixe la position de ces fils quand l'alignement est exact. C'est le plan de ces trois verticales qui doit plus tard coïncider avec le méridien magnétique et en marquer la direction.

On trace de même par deux fils à plomb descendant des grandes traverses le plan qui, en passant par le fil de suspension, est perpendiculaire au précédent et devient ainsi le plan perpendiculaire au méridien magnétique.

La *chape* a pour base une croix de bois, dont les deux croisillons égaux ont une longueur qui dépasse de 3 ou 4 centimètres celle des plus longs barreaux destinés aux expériences. La face supérieure en est plane, et à partir du centre on a tracé deux lignes exactement perpendiculaires entre elles qui se prolongent jusqu'aux extrémités des croisillons; là, de chaque côté de ces lignes, sont tracées des divisions en millimètres dont il est facile de calculer la valeur angulaire à partir du centre.

Le bois des croisillons a environ 6 millimètres d'épaisseur sur 6 centimètres de largeur, dans la moitié de leur longueur à partir du centre, mais cette largeur se réduit à 4 centimètres pour les portions restantes.

Au reste, ces dimensions doivent être appropriées aux dimensions et aux poids des barreaux.

Deux bagues rectangulaires de cuivre, ayant intérieurement 4 centimètres de largeur et 8 centimètres de hauteur, se fixent avec des vis de cuivre sur la face inférieure de l'un des croisillons; elles sont à égale distance du centre et s'élèvent ainsi perpendiculairement au-dessus de la face supérieure de la croix. Une règle de bois d'environ 5 milli-

mètres d'épaisseur, de la largeur des bagues et d'une longueur supérieure à leur distance, se passe en dedans où elle se fixe avec des vis; c'est cette règle qui sert à attacher la croix au fil de suspension, car elle est échancrée en son milieu sur un peu plus de la moitié de sa largeur pour donner passage à la tige du piton sur lequel est fixée l'extrémité inférieure du fil de suspension. Alors la planchette qui porte le piton passant sous la règle échancrée vient s'y fixer avec assez de précision pour que le prolongement du fil de suspension tombe juste au centre de la croix aussitôt qu'elle est équilibrée horizontalement.

Quand la chape est ainsi ajustée, le barreau aimanté s'y place sur la longueur du croisillon des bagues; alors son centre se met aisément en coïncidence avec le centre de la croix, au moyen des deux repères de ses faces latérales qui marquent le milieu de sa longueur, et des deux repères de ses bouts qui marquent le milieu de sa largeur.

S'il n'y avait pas d'inclinaison magnétique, si les barreaux étaient des prismes géométriques en toute rigueur, la chape resterait horizontale après avoir reçu le barreau : il y aura donc en général de petits contre-poids à ajouter pour la ramener à cette position qui est nécessaire à la justesse des expériences.

On comprend qu'avant de mettre un barreau dans la chape il faut toujours avoir soin de charger celle-ci d'un poids égal, ou à peu près égal à celui du barreau, afin de connaître le zéro de torsion qui appartient à cette charge.

Les tâtonnements nécessaires pour ramener dans le méridien magnétique le plan défini ci-dessus et marqué par trois verticales, celle du fil de suspension et les deux fils à plomb des petites traverses, dépendent un peu des moyens qu'on y emploie; mais les détails de cette opération nous mèneraient trop loin.

On admettra donc que le support est tourné de telle sorte que le plan dont il s'agit coïncide en effet avec le méridien

magnétique; que le fil étant au zéro de torsion, la ligne principale de la croix, celles des bagues, se trouve dans ce plan; que l'axe magnétique du barreau qui coïncide avec elle s'y trouve pareillement, et qu'en conséquence l'autre ligne de la croix se trouve dans l'autre plan vertical marqué sur le support, comme perpendiculaire au méridien magnétique.

4. *Force directrice.* — Après ces dispositions préparatoires, la première chose à faire est de déterminer les intensités relatives du n° 1 et du n° 2 de chaque paire, pour suivre ensuite les variations qu'elles peuvent éprouver.

Après avoir acquis la certitude que mes fils conservent très-exactement la même force de torsion pendant des mois entiers, j'ai donné la préférence, sans aucune hésitation, au procédé suivant : je cherche, comme Coulomb, la *force directrice* des barreaux, mais je la cherche exclusivement dans l'azimut de 90 degrés, c'est-à-dire en portant le barreau, par la torsion du fil, dans le plan perpendiculaire au méridien magnétique, le point nord à l'ouest et ensuite à l'est, ou *vice versâ*. La chape en croix permet de faire ces observations en quelques instants. L'angle de torsion effective pour arriver à cet équilibre est désigné par H : c'est, comme on le voit, l'angle nécessaire pour balancer exactement les deux composantes horizontales du couple terrestre.

Les valeurs de H, rapportées dans le tableau précédent (tableau I, p. 303), sont celles qui appartenaient au n° 1 et au n° 2 de chaque paire, au moment où j'en cherchais les distances polaires, comme nous le verrons dans un instant (5, 6, 7).

Toutes ces forces directrices ont éprouvé des diminutions très-sensibles avec le temps, les unes un peu plus, les autres un peu moins; mais en somme, ces diminutions pendant six mois n'ont pas dépassé $\frac{1}{30}$ de la valeur primitive.

Les différences entre les deux barreaux de la même paire

sont restées petites; il aurait été facile de les réduire encore par des réaimantations, mais il m'a semblé plus sûr de laisser ce travail intérieur s'accomplir librement, en me réservant toutefois de constater plus tard quelle est la limite de différence où il faut s'arrêter pour ne pas compromettre l'exactitude des résultats.

La dernière colonne du tableau I, p. 303, contient la valeur moyenne de H pour le n° 1 et le n° 2 de chaque paire; c'est cette moyenne qui est employée dans le calcul de la force absolue.

§ II. — Position des pôles et mesure absolue de la force magnétique dans les barreaux cylindriques ou prismatiques.

5. *Formules des actions mutuelles.* — Pour les recherches de la distance polaire, l'appareil précédent reçoit une addition : à l'ouest ou à l'est du grand support, on dispose un banc de 2 ou 3 mètres de longueur sur 15 ou 20 centimètres de largeur, dont les mouvements restent indépendants; il s'éloigne, s'approche et se dirige suivant le besoin. Sa surface doit être horizontale et maintenue à peu près au niveau de la face supérieure de la croix, base de la chape; vers le milieu de sa largeur est tracée une ligne droite s'étendant d'un bout à l'autre.

Dans les expériences dont il s'agit, le banc s'ajuste pour que cette ligne se trouve perpendiculaire au méridien magnétique, et dans le plan marqué par le fil de suspension et les deux fils à plomb des grandes traverses. Alors le n° 1 d'une paire étant suspendu dans la chape au zéro de torsion et dans le plan du méridien magnétique, on comprend que si l'on vient placer l'axe du n° 2 sur la ligne du banc, il y aura une action mutuelle des quatre pôles de la paire, et que la résultante aura pour effet de faire tourner le n° 1 en dehors du méridien magnétique, son extrémité nord marchant à l'ouest ou à l'est, suivant la position de l'extrémité nord du barreau fixe n° 2.

On comprend de plus qu'il soit toujours possible, en tournant le cercle de torsion, de forcer le barreau mobile n° 1 à revenir exactement dans le méridien magnétique, et d'arriver par là au but qu'on se propose, c'est-à-dire à exprimer, en fonction de la distance et de l'angle de torsion, la résultante de l'action mutuelle des quatre pôles, puisque l'action de la terre est complétement éliminée.

Il est facile de s'assurer qu'en portant le barreau fixe à une distance suffisante du centre du barreau mobile, la résultante des actions mutuelles forme un couple dont chacune des forces a son point d'application à l'un des pôles du barreau mobile.

Nous supposerons que les deux barreaux de la même paire sont sensiblement de même force et de même distance polaire.

Soient : z l'action mutuelle de deux des quatre pôles à la distance prise pour unité;

φ l'une des forces du couple résultant, ayant son point d'application à l'un des pôles du barreau mobile;

$2p$ la distance polaire de chacun des barreaux;

d la distance du centre du barreau mobile au pôle le plus voisin du barreau fixe;

n le rapport de d à p, $d = np$;

on aura

$$\varphi = \frac{z}{p^2}\left\{\frac{n}{(1+n^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{(n+2)}{[1+(n+2)^2]^{\frac{3}{2}}}\right\}$$

ou

$$\varphi = \frac{zm}{p^2},$$

en faisant

$$m = \frac{n}{(1+n^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{(n+2)}{[1+(n+2)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

Il résulte de cette expression générale que, si l'on fait deux

observations successives à deux distances différentes d et d', les valeurs de z et de p restant constantes, on aura, pour la deuxième station,

$$\varphi' = \frac{sm'}{p^2},$$

φ' désignant l'une des forces du couple résultant pour la deuxième station, et m' la valeur que prend m lorsque $n = \frac{d}{p}$ devient $n' = \frac{d'}{p}$; par conséquent,

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{m'}{m}.$$

D'un autre côté, si l'on représente par t et t' les deux angles de torsion qui ont été nécessaires pour équilibrer φ et φ', on aura aussi

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{t'}{t}, \quad \text{et par suite,} \quad \frac{t'}{t} = \frac{m'}{m}.$$

6. *Table.* — La Table ci-après a été formée de la manière suivante : la première colonne contient les valeurs de n croissant de dixième en dixième depuis $n = 2$ jusqu'à $n = 7$; la deuxième colonne contient les valeurs correspondantes de m; enfin, la troisième colonne est celle des différences de deux valeurs consécutives de m.

TABLE DES VALEURS DE n ET DE m.

n	m	DIFFÉRENCES.	n	m	DIFFÉRENCES.
2,0	0,12181		4,6	0,02191	0,00117
2,1	0,11234	0,00947	4,7	0,02081	110
2,2	0,10370	864	4,8	0,01978	103
2,3	0,09582	788	4,9	0,01882	0,00096
2,4	0,08866	716	5,0	0,01792	90
2,5	0,08213	653	5,1	0,01707	85
2,6	0,07618	595	5,2	0,01628	79
2,7	0,07076	542	5,3	0,01554	74
2,8	0,06582	494	5,4	0,01484	70
2,9	0,06129	453	5,5	0,01418	66
3,0	0,05715	414	5,6	0,01355	63
3,1	0,05337	378	5,7	0,01296	59
3,2	0,04990	347	5,8	0,01241	55
3,3	0,04671	319	5,9	0,01189	52
3,4	0,04379	292	6,0	0,01140	49
3,5	0,04108	271	6,1	0,01093	47
3,6	0,03860	248	6,2	0,01049	44
3,7	0,03631	229	6,3	0,01007	42
3,8	0,03419	212	6,4	0,00967	40
3,9	0,03223	196	6,5	0,00929	38
4,0	0,03041	182	6,6	0,00894	35
4,1	0,02872	169	6,7	0,00860	34
4,2	0,02716	156	6,8	0,00827	33
4,3	0,02571	145	6,9	0,00797	30
4,4	0,02435	136	7,0	0,00768	29
4,5	0,02308	127	7,1	0,00740	28
4,6	0,02191	117	7,2	0,00714	26

Quelques mots suffiront pour montrer à quel point l'usage de cette Table simplifie le problème qui nous occupe.

Soient l la demi-longueur du barreau, p la demi-distance polaire, b la distance du pôle à l'extrémité du barreau, a et a' les deux distances données par la mesure directe entre le centre du barreau mobile et l'extrémité la plus

voisine du barreau fixe, pour la première et pour la deuxième station.

On a les relations suivantes :

Première station.. $l = p + b$, $d = a + b$, $n = \frac{a + b}{l - b}$.

Deuxième station.. $l = p + b$, $d' = a' + b$, $n' = \frac{a' + b}{l - b}$.

Les deux stations ont toujours été choisies d'après des torsions t et t' données d'avance; alors il restait à varier les distances a et a' du barreau fixe, c'est-à-dire ses positions sur la ligne centrale du banc, afin de trouver le point précis où il devait être pour que le barreau mobile fût ramené très-exactement dans le méridien magnétique; ces positions pouvaient presque toujours se trouver à $\frac{1}{4}$ de millimètre près. Le rapport

$$\frac{t}{t'} = 2$$

est celui qui m'a paru, en général, le plus favorable pour les expériences, parce qu'il importe de concilier ici l'exactitude des torsions t et t' avec l'exactitude de la mesure des distances a et a'.

Si b était connu, on aurait les valeurs numériques de n et n' qui donneraient, au moyen de la Table, les valeurs de m et m', et celles-ci devraient satisfaire rigoureusement à l'équation de condition

$$\frac{m}{m'} = \frac{t}{t'} = 2.$$

Mais b est l'inconnue dont il faut trouver la valeur, et si l'équation ci-dessus ne donne pas le moyen direct d'y parvenir, elle donne au moins un moyen indirect d'éviter de longs tâtonnements, comme nous allons le faire voir par un exemple.

7. *Distance polaire.* — Dans une expérience sur la paire X_1, le n° 1 étant dans la chape en équilibre dans le méridien magnétique, on a donné au fil une torsion de $80^\circ = t$, et l'on a ensuite apporté le n° 2 sur la ligne centrale du banc, l'extrémité sud en avant pour rappeler le n° 1 dans le méridien; après quelques essais, on trouve que a doit être de $62^c,7$ pour que le n° 1 soit revenu très-exactement au méridien.

Cela fait, on réduit la torsion à $t' = 40^\circ$, on porte plus loin l'extrémité sud du n° 2, et l'on arrive aisément à trouver, à moins de 1 millimètre près, que pour cette deuxième station la distance a' doit être $a' = 88^c,6$ pour que le n° 1 ait repris exactement sa position méridienne; les données de cette expérience sont donc :

Première station	$t = 80$;	$a = 62,7$.
Deuxième station	$t' = 40$;	$a' = 88,6$.

C'est avec ces éléments que l'on procède à la recherche de b; pour cela on attribue à b trois valeurs hypothétiques : $b = 4^c,0$; $b = 5^c,0$; $b = 6^c,0$, dont on mène de front les calculs par la formule :

$$n = \frac{a + b}{l - b}.$$

On sait, par le tableau I, que $l = 29^c,8$.

$b = \overset{c}{4},0$ donne $n = 2,5853$; $m = 0,07705$; $\frac{m}{2} = m' = 0,03852$;

$b = 5,0$ donne $n = 2,7299$; $m = 0,06928$; $\frac{m}{2} = m' = 0,03464$;

$b = 6,0$ donne $n = 2,8866$; $m = 0,06190$; $\frac{m}{2} = m' = 0,03095$.

Avec ces valeurs de m' on cherche, au moyen de la Table, les valeurs correspondantes de n', pour en déduire ensuite les valeurs de a' par la formule

$$a' = n'(l - b) - b,$$

afin de voir si la vraie valeur de a', celle qui est donnée par l'expérience, se trouve comprise entre celles qui se déduiront du calcul :

$$m' = 0{,}03852 \text{ donne } n' = 3{,}6035; \quad a' = 88{,}97;$$
$$m' = 0{,}03464 \text{ donne } n' = 3{,}7788; \quad a' = 88{,}72;$$
$$m' = 0{,}03095 \text{ donne } n' = 5{,}9704; \quad a' = 88{,}50.$$

On voit que la valeur expérimentale $a' = 88^c{,}6$ est comprise entre la deuxième et la troisième valeur hypothétique qui correspondent à $b = 5^c{,}0$ et $b = 6^c{,}0$, et qu'elle est un peu plus près de la troisième. Les différences proportionnelles donnent $b = 5^c{,}6$, et par conséquent $p = 24{,}2$.

Au reste, la vérification s'en fait en attribuant à b cette valeur 5,6 pour trouver ensuite directement les valeurs correspondantes de n, de m, de $m' = \frac{m}{2}$ et de n' qui conduisent en effet à $a' = 88^c{,}6$.

Je me borne à cet exemple : il fait voir d'une manière assez complète l'usage de la Table, la nature des expériences à faire, et la marche à suivre dans les calculs pour arriver assez rapidement à découvrir la valeur de b, par conséquent celle de p ou de la demi-distance polaire.

Deux seules expériences, faites avec précision et répétées au besoin, me semblent préférables à la multiplicité des expériences que l'on pourrait faire en variant les torsions et les distances.

Cependant, après avoir trouvé une distance polaire, il est toujours bon de la mettre à l'épreuve. Le moyen le plus sûr me paraît être de la prendre pour point de départ et de s'en servir pour calculer, par les formules précédentes, une Table des torsions de 5 en 5 degrés et des valeurs de a qui correspondent à chacune d'elles ; alors, prenant au hasard quelques torsions dans cette Table, on peut de suite vérifier si les distances correspondantes sont exactes. S'il y avait dans le point de départ une erreur notable, elle se

montrerait infailliblement. Ce mode de vérification a d'ailleurs un avantage, c'est de faire ressortir la limite des distances où l'on peut opérer avec une précision suffisante; s'il faut, par exemple, une variation de 2 millimètres dans la distance pour obtenir une variation de $\frac{1}{10}$ de degré dans la torsion, les résultats n'ont plus la même rigueur qu'en opérant aux distances où $\frac{1}{2}$ millimètre correspond à $\frac{1}{10}$ de degré de la torsion.

8. *Force absolue.* — Dès qu'on est parvenu à connaître la demi-distance polaire p d'une paire de barreaux, l'expression générale

$$\varphi = \frac{zm}{p^2}$$

ne contient plus qu'une seule inconnue z, dont il est possible alors de trouver la valeur.

En effet, si l'on reprend les deux expériences qui ont été faites à la première et à la deuxième station, et qui ont servi à découvrir la valeur de b, et par suite celle de p, on voit que le couple résultant de l'action mutuelle des quatre pôles est équilibré à la première station pour la distance a par une torsion de t degrés. Or, φ est l'une des forces de ce couple; son point d'application est le pôle même du barreau mobile; elle agit donc avec un bras de levier p, et la condition d'équilibre est

$$\varphi p = \nu t;$$

par conséquent,

$$\nu t = \frac{zm}{p} \quad \text{ou} \quad z = \frac{\nu t p}{m}.$$

ν est la constante du fil dont il a été parlé (1); m est connu pour cette première station, sa valeur est donnée par la Table d'après la valeur de n qui est elle-même tirée de l'équation

$$n = \frac{a+b}{l-b}.$$

Il est facile de voir que l'on arrive identiquement à la même valeur de z en employant les données de la deuxième station, puisque $\frac{t}{m} = \frac{t'}{m'}$.

Le tableau suivant contient pour chaque paire la valeur de p ou la demi-distance polaire donnée par l'expérience; il contient en outre les torsions t et t', ainsi que les distances a et a' de la première et de la deuxième station, afin que l'on puisse faire tous les calculs.

TABLEAU II.

	1 CENTIMÈTRE POUR UNITÉ.								1 MÈTRE pour unité.	
	l	b	p	a	t	a'	t'	z	z	$\sqrt{z}=\mu$
X_1...	29,8	5,6	24,2	62,7	80°	88,6	40°	1889,3	0,18893	0,43466
X_2...	15,0	1,8	13,2	37,2	26	51,7	13	363,4	0,03634	0,19063
Y_1...	29,9	5,5	24,4	54,4	60	78,6	30	1088,4	0,10884	0,32991
Y_2...	15,0	1,5	13,5	38,0	14	52,8	7	198,5	0,01985	0,14090
K_1...	26,7	5,2	21,4	51,5	60	73,6	30	1108,8	0,11088	0,33298
K_2...	18,8	4,8	14,0	39,3	18	55,3	9	308,6	0,03086	0,17528

Dans les premières colonnes de ce tableau, j'ai conservé le gramme et le centimètre pour les unités de poids et de longueur, comme elles ont été employées dans le cours des expériences.

Dans l'avant-dernière colonne, en conservant le gramme comme unité de poids, j'ai substitué le mètre au centimètre pour unité de longueur, par diverses considérations et aussi pour rappeler que les distances doivent être toujours assez grandes pour que la réaction des deux barreaux ne dérange aucunement la distribution primitive de leur magnétisme.

Cette substitution laisse invariables les valeurs des angles de torsion t et t', celles de n et par suite celles de m; ainsi v et p sont les seules quantités qui changent, comme nous l'avons déjà remarqué (1) ; elles deviennent l'une et l'autre cent fois plus petite, ce qui est du reste évident par la formule elle-même

$$z = \frac{vtp}{m}.$$

On voit donc que les barreaux soumis à l'expérience sont tels, que, si l'on pouvait, sans les altérer, isoler deux des quatre pôles qui constituent chaque paire et les mettre en présence à la distance de 1 centimètre ou de 1 mètre, leur action mutuelle serait équilibrée par les poids qui marquent les valeurs de z dans le tableau ci-dessus, savoir : par 1889 grammes ou par 189 milligrammes pour la paire X_1, etc.

Telles sont donc les forces absolues des barreaux dont il s'agit.

9. *Comparaison des forces.* — Il y a un autre élément dont il faut tenir compte : les forces magnétiques prennent naissance par le développement des fluides magnétiques que l'on appelle alors les *fluides libres;* il est vrai que ces quantités de fluide restent sans volumes définis et sans masses pondérables ; cependant on admet qu'elles sont proportionnelles aux forces qu'elles produisent, comme les masses matérielles sont elles-mêmes proportionnelles aux forces attractives qui en émanent. D'après ce principe, s'il s'agit de deux masses égales, la résultante de l'attraction mutuelle devient double quand l'une des masses est doublée, et elle devient quadruple si les deux masses sont à la fois doublées ; de même, s'il s'agit de deux pôles égaux, l'action mutuelle est quadruplée quand la quantité de fluide est doublée dans les deux pôles à la fois, pour qu'ils ne cessent pas d'être égaux. Comme jusqu'à présent nous n'avons trouvé la valeur absolue des forces magnétiques

que dans le cas particulier des pôles égaux, nous dirons donc que les quantités de fluide μ et μ', propres à chacun des pôles d'une première paire dont l'action mutuelle est z et d'une seconde paire dont l'action mutuelle est z', sont entre elles comme $\sqrt{z}$ est à $\sqrt{z'}$; ou, en d'autres termes, que, dans chaque paire, la quantité de fluide est exprimée par $\sqrt{z}$, en considérant toutefois $\sqrt{z}$ ou μ comme un nombre abstrait qui ne représente plus des grammes.

Enfin, pour compléter ces notions, nous conviendrons de prendre pour unité de force magnétique celle des deux pôles égaux dont l'action mutuelle à 1 mètre de distance est équilibrée par un poids de 1 gramme, la quantité de fluide qui caractérise chacun de ces pôles étant pareillement prise pour unité.

Alors les barreaux de paires différentes pourront être comparés sous deux points de vue : 1° sous le rapport de leur force; 2° sous le rapport de leurs quantités de fluide.

Si l'on dit, par exemple, qu'un barreau de la paire X_1, dans l'état où il était à l'époque des expériences, a une force de $0^{gr},189$, cette expression n'aurait aucun sens, à moins de sous-entendre qu'il a cette force en présence de son égal et à 1 mètre de distance.

Il n'en est pas de même de la quantité de fluide; le barreau de la paire X_1 en possède une quantité 0,43466 à chaque pôle; et si on le met en présence d'un autre barreau connu ou inconnu, c'est avec cette quantité de fluide qu'il exercera son action attractive ou répulsive. De même, chaque barreau de la paire K_1 possède une quantité de fluide de 0,33298, et c'est aussi avec cette quantité de fluide, que l'on peut se figurer comme condensée ou concentrée au pôle, qu'il exercera son action sur tout autre barreau ou sur tout autre corps magnétique placé à une distance suffisante.

C'est donc par les μ et non par le z qu'il faut comparer entre eux les barreaux de paires différentes; ainsi, les in-

tensités des barreaux de X_1 et de K_1 sont entre elles comme 0,43466 est à 0,33298, ou comme 1,305 est à 1, l'*intensité* se rapportant aux μ et non aux z, aux quantités de fluide et non aux forces.

Il n'était pas sans intérêt de vérifier ces principes en mettant en présence, dans l'appareil, deux barreaux de paires différentes pour chercher, non plus les distances polaires, mais les z de ces barreaux à pôles inégaux, ou leur action mutuelle à l'unité de distance. Ces comparaisons sont importantes à plusieurs égards, mais la place me manque pour les développer ici.

§ III. — Valeur absolue de la composante horizontale du couple terrestre.

10. *Couple terrestre.* — Pour chercher la mesure de l'action de la terre, prenons l'un des douze barreaux dont nous venons de trouver les distances polaires; supposons qu'il soit mis en équilibre dans la chape, et que celle-ci soit suspendue au même fil qui a servi aux expériences précédentes; alors, comme nous l'avons dit, les deux repères du barreau, savoir : les deux lignes des faces latérales qui marquent le milieu de sa longueur, et les deux lignes des bouts qui marquent le milieu de sa largeur, se trouvent en coïncidence avec les deux lignes de la croix servant de base à la chape.

Dans ces conditions, le barreau est amené dans le méridien magnétique, le fil étant au zéro de torsion, et les deux composantes horizontales du couple terrestre sont les seules forces qui le maintiennent dans cette première position d'équilibre.

En partant de là, on fait tourner le cercle de torsion et l'on porte le barreau dans l'azimut de 90 degrés pour l'amener à la deuxième position d'équilibre; dès qu'elle est bien établie, on fait la lecture de l'angle de torsion effective; c'est la valeur de H inscrite dans le tableau I, p. 303;

nous la reproduisons ici dans le tableau III ci-après, en nous bornant seulement à la valeur moyenne pour chacune des six paires.

Ces forces directrices ont été déterminées à la suite l'une de l'autre, afin de les mettre autant que possible hors de l'influence des causes perturbatrices et des variations de la déclinaison ; de plus, elles ont encore été déterminées séparément pour chaque paire, soit avant, soit après les expériences qui ont servi à trouver les distances polaires, afin de constater que les barreaux n'avaient pas éprouvé de changements sensibles dans le cours de ces épreuves.

Arrêtons-nous un instant à cette deuxième position d'équilibre dans l'azimut de 90 degrés ; elle suffit à elle seule pour donner immédiatement la valeur absolue de la composante horizontale de la terre, pourvu qu'elle se rapporte à un fil connu et à un barreau connu.

En effet, les quantités données sont alors : 1° la valeur de ν qui caractérise le fil de torsion ; 2° la distance polaire $2p$ du barreau ; 3° son intensité magnétique ou la quantité μ de fluide que possède chacun de ses pôles.

Soit donc f l'action inconnue que la composante horizontale du couple terrestre exerce sur l'unité de fluide libre dans le lieu de l'expérience, son action sur l'un des pôles sera $f\mu$, et, dans l'équilibre dont il s'agit, elle s'exerce sur le fil de torsion par un bras de levier p égal à la demi-distance polaire du barreau ; la valeur de cette force est par conséquent

$$f\mu p\,;$$

d'un autre côté, l'angle de torsion est H, la valeur de la force de torsion est

$$\nu \mathrm{H},$$

et la condition d'équilibre devient

$$f\mu p = \nu \mathrm{H}, \quad \text{ou} \quad f = \frac{\nu \mathrm{H}}{\mu p}.$$

Le tableau suivant contient les valeurs de f pour chacune des six paires qui ont été soumises à l'expérience.

TABLEAU III.

	1 MÈTRE UNITÉ DE LONGUEUR. 1 GRAMME UNITÉ DE POIDS.		$\varphi = 0^{gr},00063245$, log $= \bar{4},80103$.	
	p	μ	H	f
	m		o	gr
X_1...	0,242	0,43466	97,8	0,588
X_2...	0,132	0,19063	23,5	0,591
Y_1...	0,244	0,32991	74,2	0,583
Y_2...	0,135	0,14090	18,0	0,599
K_1...	0,214	0,33298	65,8	0,584
K_2...	0,140	0,17568	23,3	0,599

Ces valeurs de f présentent une concordance remarquable, au moins pour un premier essai; leur ensemble mène en quelque sorte forcément à cette conclusion : qu'au lieu où les expériences ont été faites (Épinay-sur-Seine, à 13 kilomètres de Paris), la composante horizontale de la terre est très-voisine de 590 ou 595 milligrammes, en prenant pour unité la force de deux pôles égaux dont l'action mutuelle, à 1 mètre de distance, est équilibrée par un poids de 1 gramme.

Il est bon de rappeler encore ici que ce nombre représente seulement l'une des composantes horizontales du couple terrestre.

Je dois ajouter, de plus, qu'il ne peut pas avoir toute la précision que comporte la méthode dont je viens de donner une idée sommaire :

1° Parce que mon appareil de torsion, au lieu d'être un

cercle spécial pour cet objet, était composé de pièces détachées appartenant à d'autres instruments;

2° Parce que les expériences ont été faites dans ma bibliothèque, où les barreaux recevaient quelque influence des ferrures des portes et des fenêtres;

3° Enfin, parce que les deux barreaux de chaque paire, au lieu d'être, comme on pourrait les faire, presque identiques entre eux, présentaient de notables différences révélées par l'inégalité de leurs forces directrices.

Cependant je suis porté à croire que ces causes d'erreur ne peuvent affecter que dans de faibles proportions les valeurs de f inscrites dans le tableau ci-dessus.

En admettant que les éléments magnétiques d'Épinay-sur-Seine soient les mêmes que ceux de Paris, l'inclinaison étant à peu près de 66 degrés, on aurait pour l'action totale F que la terre exercerait à Paris sur l'un des pôles du barreau pris pour unité :

$$F = 1^{gr},451 \quad \text{pour} \quad f = 0^{gr},590,$$
$$F = 1^{gr},463 \quad \text{pour} \quad f = 0^{gr},595.$$

J'avais un grand désir de comparer mes nombres à ceux qui ont été obtenus dans les observatoires magnétiques par la méthode de Gauss ; mais il me manque pour ces comparaisons des données essentielles que je n'ai pas pu me procurer jusqu'à présent.

SUR LA FORMATION DES ACIDES ORGANIQUES;

PAR M. PERSOZ.

Les chimistes semblent s'accorder à considérer la formation de tous les acides en général (acides minéraux hydratés et acides organiques) comme dérivant d'une seule et même cause : l'oxydation de radicaux simples dans un cas et de radicaux composés dans l'autre.

Il y a fort longtemps que nous nous étions élevé contre cette manière de voir (*Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire*, p. 815 et 849), et, après nous, Laurent l'avait combattue également, quoique moins ouvertement. Aujourd'hui nous croyons pouvoir poser en principe qu'aucun acide organique n'est le produit de l'oxydation d'un radical et ne peut par conséquent être comparé aux acides sulfurique ($SO^2 + O$), carbonique ($CO + O$), phosphorique ($PhO^3 + O^2$).

En effet les acides organiques connus, qu'ils soient monobasiques ou polybasiques, sont tous de nature complexe et rentrent, par les conditions de leur formation, dans le groupe des acides acétique, benzoïque, sulfovinique, sulfobenzique, etc., que nous avons fait dériver de l'action de l'acide carbonique ou de l'acide sulfurique sur des hydrogènes carbonés définis.

En tenant compte des altérations qu'éprouvent les acides dans des circonstances communes, nous avons été amené à ne plus voir dans l'acide acétique du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, mais du charbon, de l'hydrogène, de l'oxyde et de l'acide carbonique combinés d'une manière intime et susceptibles d'être dissociés dans un ordre déterminé.

La constitution moléculaire que nous avons assignée à l'acide acétique

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ CO \end{matrix}\right\} CO + OHO$$

se trouve pleinement justifiée par tous les faits connus: la décomposition de l'acide acétique $C^4H^6O^4$ en acétone C^3H^6O et en acide carbonique; celle de l'acétone par l'hydrate potassique en gaz des marais C^2H^4 et en acide carbonique CO^2.

La formule par laquelle nous représentons l'acide acétique permet de comprendre sans difficulté:

1° Comment dans cet acide 1 équivalent d'eau peut être déplacé par une base.

2° Comment l'acide carbonique est éliminé par une base anhydre sous l'influence de la chaleur.

3° Enfin pourquoi 1 équivalent d'eau peut agir sur l'acide acétique en cédant 1 volume d'oxygène pour transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique, et 2 volumes d'hydrogène pour ramener le carbure à son état primitif $C^2H^3 + H$.

Nous verrons ci-après qu'une formule semblable s'applique à tous les acides organiques appartenant au même groupe (acides gras).

Cette manière d'envisager la constitution des acides permet d'embrasser l'ensemble des réactions auxquelles ils peuvent donner naissance.

Dans notre enseignement, soit à l'École de Pharmacie, soit à la Faculté des Sciences de Strasbourg, nous avons toujours annoncé que si on parvenait à faire réagir, dans des conditions favorables, l'acide carbonique sur le gaz des marais, on engendrerait l'acide acétique d'après cette équation

$$C^2H^4 + C^2O^4 = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ CO \end{matrix}\right\} CO + O + Aq,$$

absolument comme

$$C^{12}H^{6} + 2SO^{3} = \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ SO^{2} \end{matrix} \right\} SO^{2} + O + Aq.$$

Il était réservé à un jeune chimiste anglais d'un grand talent de réaliser nos prévisions et de consacrer par la synthèse les conséquences analytiques que nous avions déduites de nos expériences sur l'acétone.

En effet, en faisant réagir sur le sodium-méthyl de l'acide carbonique, M. Wanklyn est parvenu à former de la manière la plus élégante de l'acétate de soude, d'après la réaction suivante :

$$C^{2}H^{3}Na + C^{2}O^{4} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ CO \end{matrix} \right\} CO + ONaO.$$

Cette expérience nous paraît être un des faits les plus considérables de la science en ce qui touche la Chimie organique, parce qu'elle sert de point de départ à une méthode qui promet d'avoir les conséquences les plus fécondes.

Nous sommes à même d'avancer aujourd'hui que tous les oxacides d'origine organique sont engendrés par des réactions semblables au fond à celle qu'a si ingénieusement imaginée M. Wanklyn.

Par exemple, lorsque sur un carbure inattaquable par l'acide carbonique on fait réagir, sous l'influence de l'eau ou d'un hydrate alcalin, soit un composé du cyanogène, soit l'oxychlorure de carbone ou les composés correspondants du brome et de l'iode, c'est en définitive encore de l'acide carbonique que l'on met en présence de ce carbure. Il y a alors formation d'un acide qui a pris naissance indirectement avec les mêmes éléments, mais dans des circonstances différentes.

Quand l'acide carbonique vient à réagir sur une molé-

cule d'hydrogène ou d'hydrogène carboné (4 vol.) il se forme toujours au moins deux acides :

Un acide monobasique appartenant invariablement à la série des acides gras ;

Un acide bibasique qui renferme les éléments de l'acide monobasique moins 1 équivalent d'hydrogène, plus 2 équivalents de carbone et 3 équivalents d'oxygène.

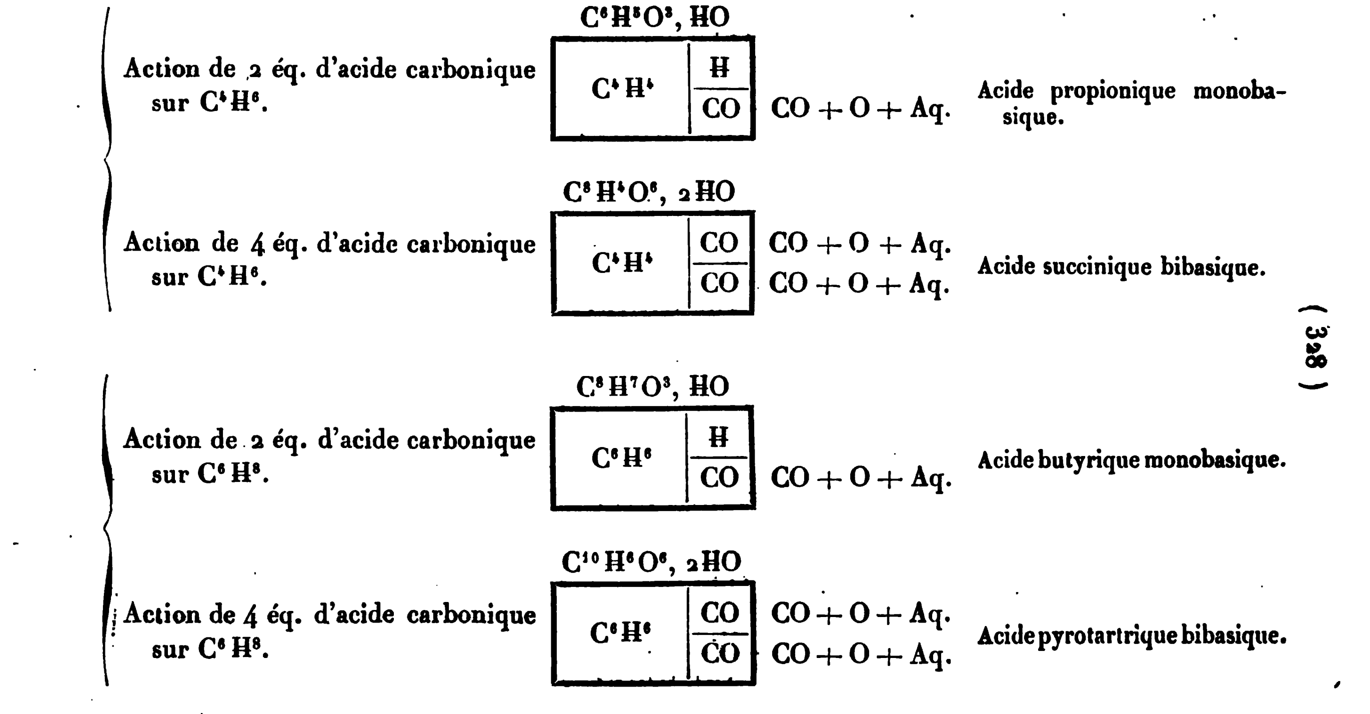
Pour éviter toute confusion et être mieux à même d'expliquer ultérieurement les phénomènes auxquels peut donner lieu la décomposition de ces acides, nous avons adopté la forme graphique ci-après d'un parallélogramme divisé en trois ou quatre compartiments.

Dans celui de gauche, que nous désignerons sous le nom de *cellule primaire*, nous représentons le radical de l'acide dont les éléments peuvent varier, mais affectent toujours une relation simple de volume. Les deux ou trois plus petits compartiments de droite (*cellules secondaires* et *tertiaires*) nous serviront à indiquer les volumes d'oxyde carbonique et d'hydrogène qui sont susceptibles d'entrer en mouvement. En regard du parallélogramme, nous inscrivons l'oxyde carbonique et l'*oxygène polaire* (1) qui lui est associé et qui détermine la capacité de saturation de chaque acide.

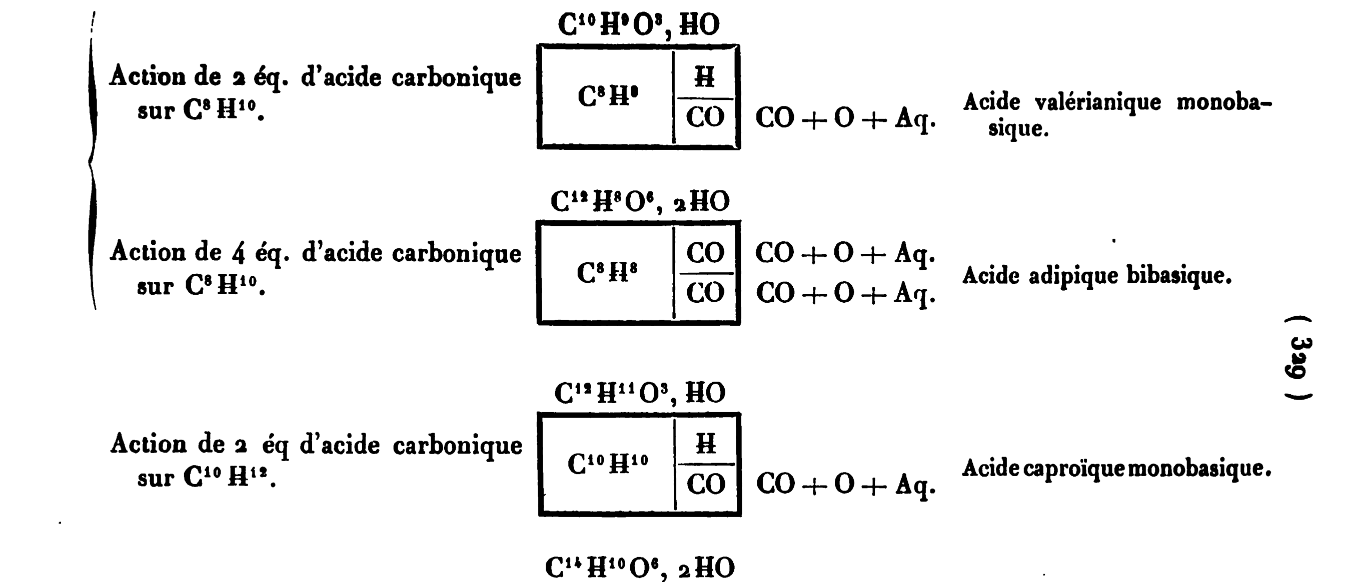
---

(1) Nous désignons comme *oxygène polaire* cet équivalent d'oxygène qui se trouve en dehors du radical d'un acide, détermine toujours sa capacité de saturation et rend compte des phénomènes de combustion qu'on peut réaliser avec cet acide : [acide sulfurique (SO^2) + O, acide nitrique (NO^4) + O, acide chlorique (ClO^4) + O]. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LX, p. 143, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1236.

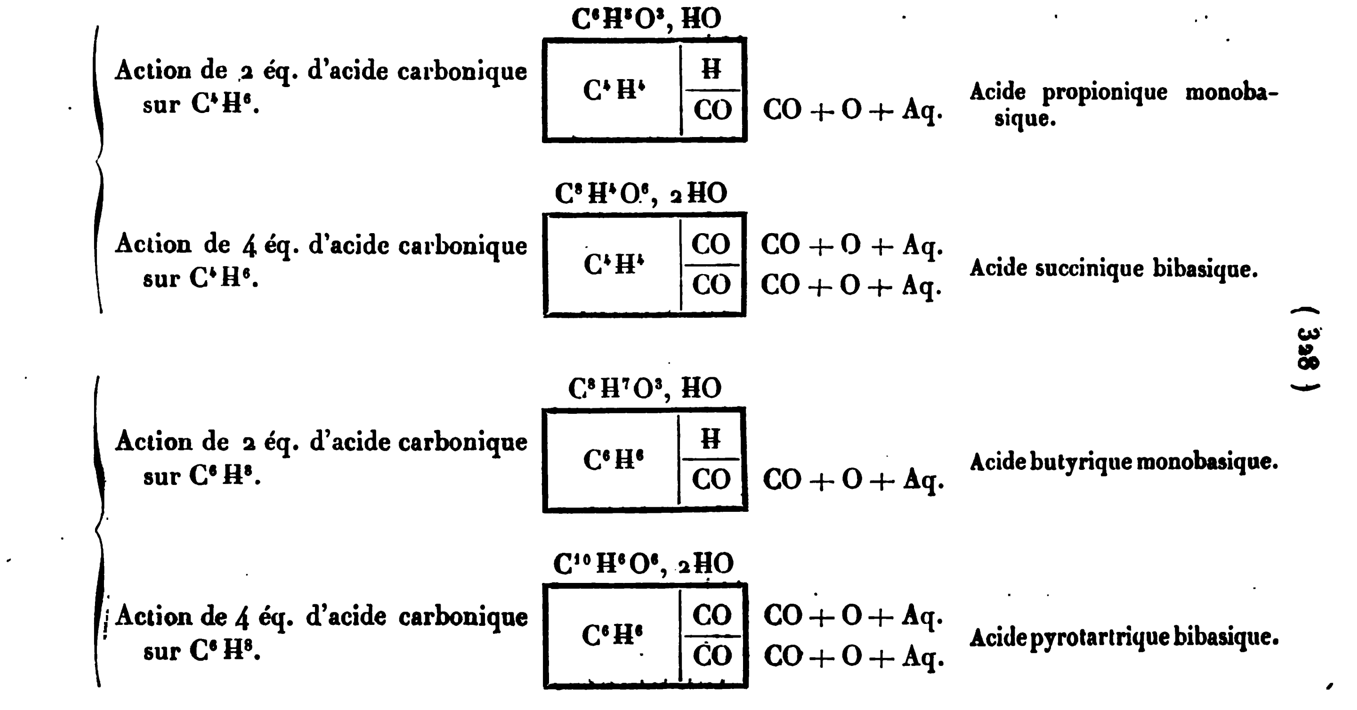
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur 2 éq. ou 4 vol. d'hydrogène.	C^2HO^3, HO	$\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide formique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur 2 éq. ou 4 vol. d'hydrogène.	$C^4O^6, 2HO$	$\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide oxalique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur le gaz des marais C^2H^4.	$C^4H^3O^3, HO$ C^2H^2	$\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide acétique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur le gaz des marais C^2H^4.	$C^6H^2O^6, 2HO$ C^2H^2	$\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide nicotique malonique bibasique. (Barral.)



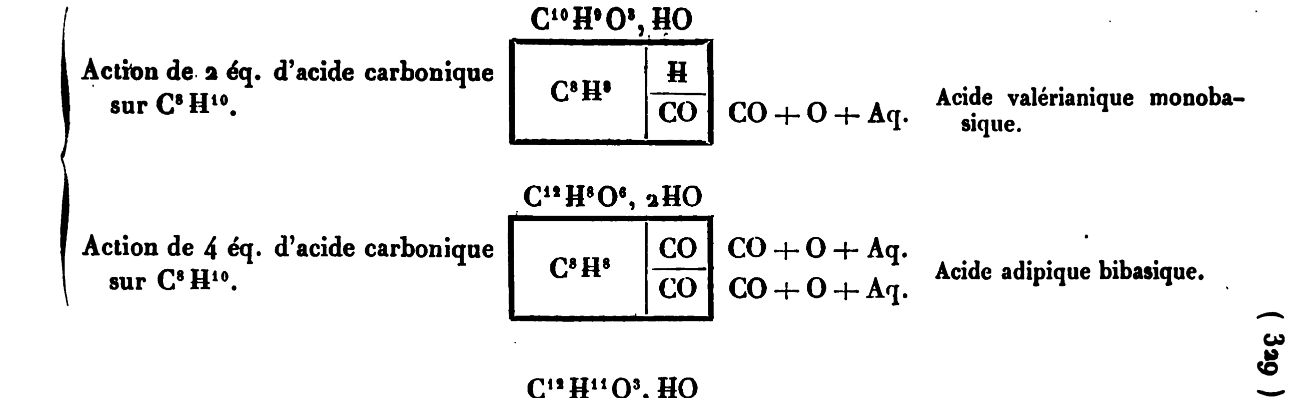
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^4H^6.	$C^6H^5O^3, HO$ = C^4H^4 | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide propionique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^4H^6.	$C^8H^4O^6, 2HO$ = C^4H^4 | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide succinique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^6H^8.	$C^8H^7O^3, HO$ = C^6H^6 | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide butyrique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^6H^8.	$C^{10}H^6O^6, 2HO$ = C^6H^6 | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide pyrotartrique bibasique.



Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	$C^{10}H^9O^3, HO$ — C^8H^8 | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide valérianique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	$C^{12}H^8O^6, 2HO$ — C^8H^8 | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide adipique bibasique.
Action de 2 éq d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{12}H^{11}O^3, HO$ — $C^{10}H^{10}$ | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide caproïque monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{14}H^{10}O^6, 2HO$ — $C^{10}H^{10}$ | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide pimélique bibasique.



Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^4H^6.	$C^6H^5O^3, HO$: C^4H^4 | $\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide propionique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^4H^6.	$C^8H^4O^6, 2HO$: C^4H^4 | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide succinique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^6H^8.	$C^8H^7O^3, HO$: C^6H^6 | $\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide butyrique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^6H^8.	$C^{10}H^6O^6, 2HO$: C^6H^6 | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide pyrotartrique bibasique.

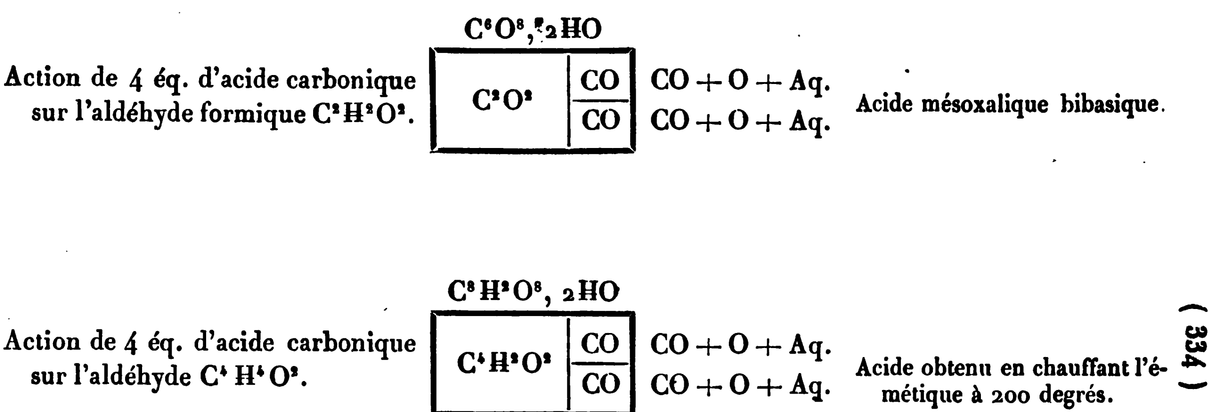


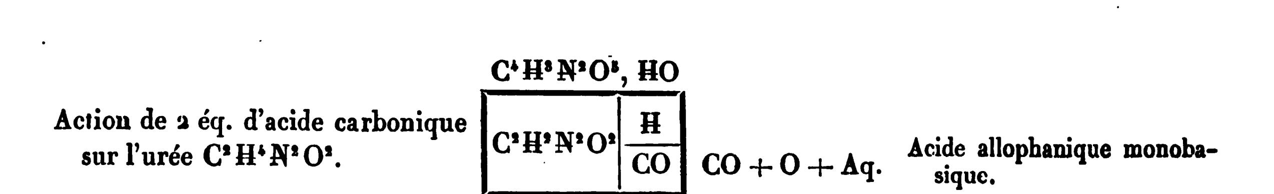
	Formule				
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	$C^{10}H^9O^3, HO$	C^8H^9	$\frac{H}{CO}$	CO + O + Aq.	Acide valérianique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	$C^{12}H^8O^6, 2HO$	C^8H^8	$\frac{CO}{CO}$	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide adipique bibasique.
Action de 2 éq d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{12}H^{11}O^3, HO$	$C^{10}H^{10}$	$\frac{H}{CO}$	CO + O + Aq.	Acide caproïque monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{14}H^{10}O^6, 2HO$	$C^{10}H^{10}$	$\frac{CO}{CO}$	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide pimélique bibasique.

acétique, nicotique, propionique, etc., donne accès soit à des combinaisons d'azote, de phosphore, d'arsenic et d'hydrogène, soit à des composés plus complexes dans lesquels figure le carbone, soit enfin à des radicaux oxygénés d'un ordre plus ou moins élevé. Tous ces acides, sans exception, ont une capacité de saturation déterminée par l'équivalent d'acide carbonique, ou, si l'on veut, d'*oxygène polaire,* qui se trouve en dehors des cellules. Un fait digne de remarque, c'est que les acides qui ont pour *radical* ou *pivot* une ammoniaque simple ou composée de la famille de l'*azote,* du *phosphore,* de l'*arsenic,* de l'*antimoine,* se comportent à la manière des bases lorsqu'ils se trouvent en présence d'acides énergiques. L'acide aspartique, l'acide asparamique, l'alanine, le sucre de gélatine, l'acide cacodylique, etc., en offrent de frappants exemples.

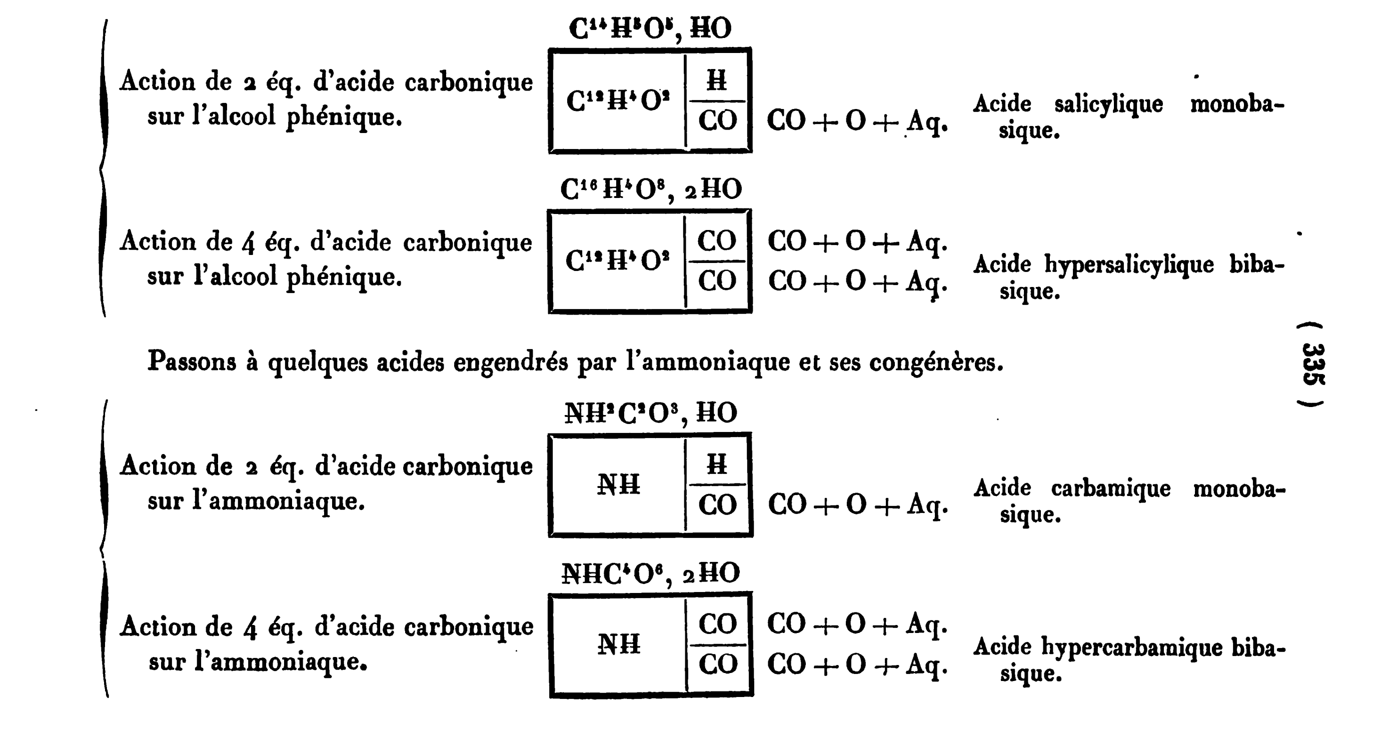
	$C^4H^3O^5, HO$			
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'esprit de bois.	$C^2H^2O^2$	H / CO	CO + O + Aq.	Acide glycolique monobasique.
	$C^6H^2O^8, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'esprit de bois.	$C^2H^2O^2$	CO / CO	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide tartronique bibasique.

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'alcool.	$C^4H^4O^2$	$\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide lactique monobasique.
	$C^8H^4O^8, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool.	$C^4H^4O^2$	$\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide malique bibasique.
	$C^8H^4O^{10}, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool glycolique $C^4H^6O^4$.	$C^4H^4O^4$	$\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide tartrique bibasique.
	$C^{12}H^5O^{11}, 3HO$			
Action de 6 éq. d'acide carbonique sur l'alcool propionique $C^6H^8O^2$.	$C^6H^4O^2$	$\frac{H}{CO}$ $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide citrique tribasique.





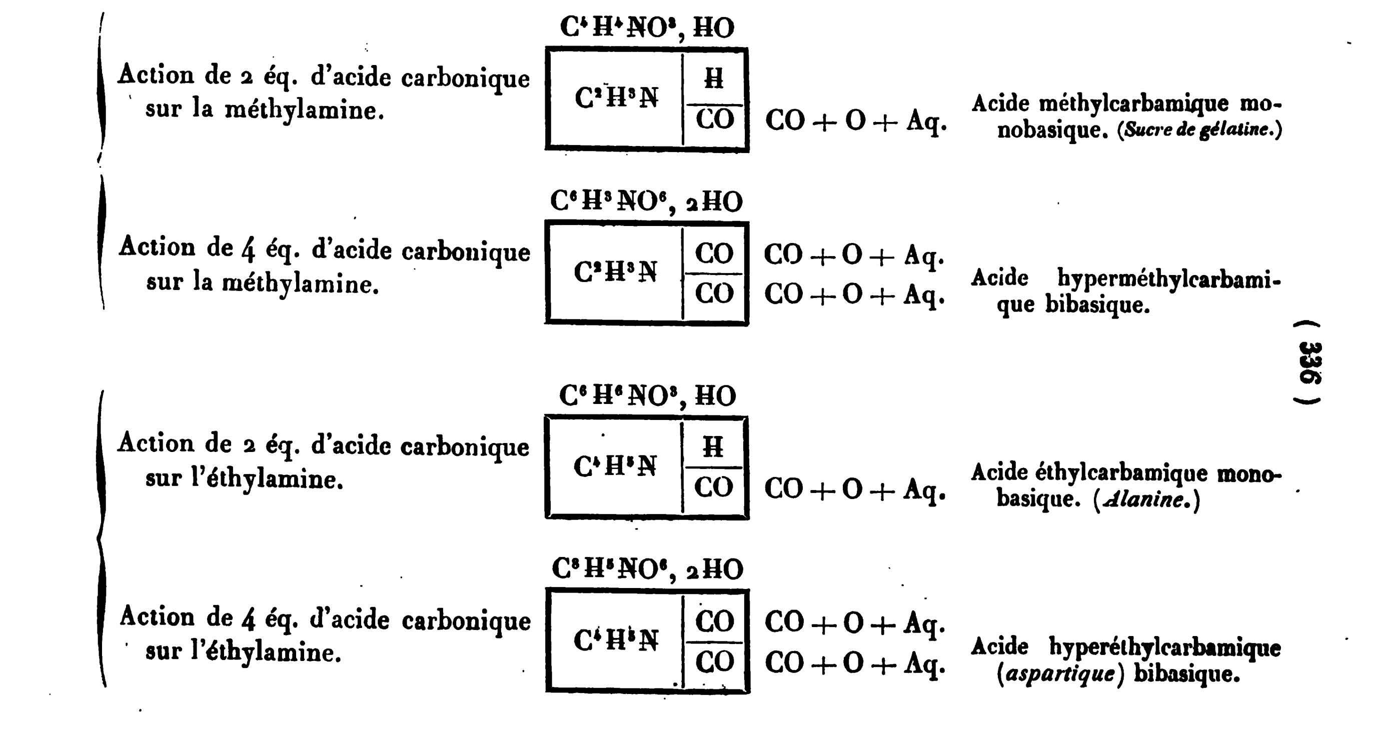
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'aldéhyde formique $C^2H^2O^2$.	$C^6O^8, 2HO$ C^2O^2 | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide mésoxalique bibasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.	$C^8H^2O^8, 2HO$ $C^4H^2O^2$ | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide obtenu en chauffant l'émétique à 200 degrés.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'urée $C^2H^4N^2O^2$.	$C^4H^3N^2O^5, HO$ $C^2H^2N^2O^2$ | $\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide allophanique monobasique.



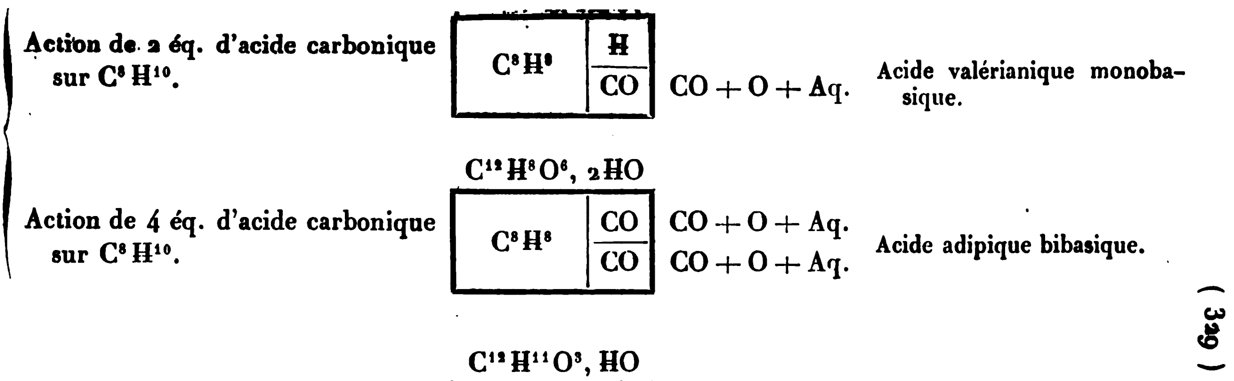
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'alcool phénique.	$C^{14}H^{5}O^{6}, HO$	$C^{12}H^{4}O^{2}$ | $\frac{H}{CO}$	CO + O + Aq.	Acide salicylique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool phénique.	$C^{16}H^{4}O^{8}, 2HO$	$C^{12}H^{4}O^{2}$ | $\frac{CO}{CO}$	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide hypersalicylique bibasique.

Passons à quelques acides engendrés par l'ammoniaque et ses congénères.

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'ammoniaque.	$NH^{2}C^{2}O^{3}, HO$	NH | $\frac{H}{CO}$	CO + O + Aq.	Acide carbamique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'ammoniaque.	$NHC^{4}O^{6}, 2HO$	NH | $\frac{CO}{CO}$	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide hypercarbamique bibasique.



Action de 2 éq. d'acide carbonique sur la méthylamine.	$C^4H^4NO^3, HO$ $C^2H^3N \mid \frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide méthylcarbamique monobasique. (*Sucre de gélatine.*)
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur la méthylamine.	$C^6H^3NO^6, 2HO$ $C^2H^3N \mid \frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide hyperméthylcarbamique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'éthylamine.	$C^6H^6NO^3, HO$ $C^4H^5N \mid \frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide éthylcarbamique monobasique. (*Alanine.*)
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'éthylamine.	$C^8H^5NO^6, 2HO$ $C^4H^5N \mid \frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide hyperéthylcarbamique (*aspartique*) bibasique.



Action de 2 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	C^8H^9 | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide valérianique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur C^8H^{10}.	$C^{12}H^8O^6, 2HO$ C^8H^8 | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide adipique bibasique.
Action de 2 éq d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{12}H^{11}O^3, HO$ $C^{10}H^{10}$ | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide caproïque monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur $C^{10}H^{12}$.	$C^{14}H^{10}O^6, 2HO$ $C^{10}H^{10}$ | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide pimélique bibasique.

Cet acide sulfurique qui réagit nettement sur les acides acétique et benzoïque se comporte de la même manière avec les carbures et tous les composés des différents ordres qui n'éprouvent point un dédoublement en sa présence. Il y a alors formation d'acides complexes. Ainsi, en réagissant sur le gaz des marais, l'acide sulfurique donne naissance à deux acides correspondants aux acides acétique et hyperacétique (nicotique).

	$C^2H^3S^2O^5, HO$			
Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur le gaz des marais.	C^2H^2	H / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfométholique monobasique.
	$C^2H^2S^4O^{10}, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur le gaz des marais.	C^2H^2	SO^2 / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$ / $SO^2 + O + Aq.$	Acide hypersulfométholique bibasique.

complétement inconnus.

La même formule s'applique aux acides aromatiques :

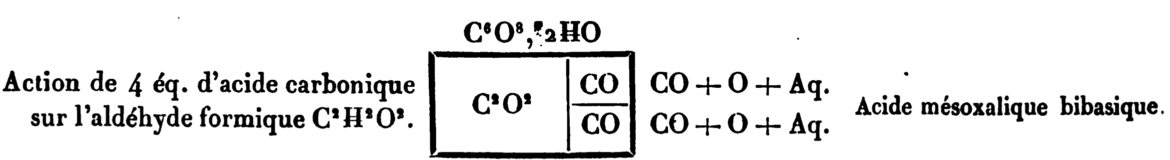
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur la benzine $C^{12}H^{6}$.	$C^{14}H^{5}O^{3}, HO$: $C^{12}H^{4}$ | $\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide benzoïque monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur la benzine $C^{12}H^{6}$.	$C^{16}H^{4}O^{6}, 2HO$: $C^{12}H^{4}$ | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide phtalique bibasique.

et en général à tous les composés d'origine organique qui peuvent réagir sur l'acide carbonique, avec cette différence que selon la nature du radical, la *cellule primaire,* au lieu d'être vide comme dans les acides formique et oxalique, ou occupée par un hydrogène carboné comme dans les acides

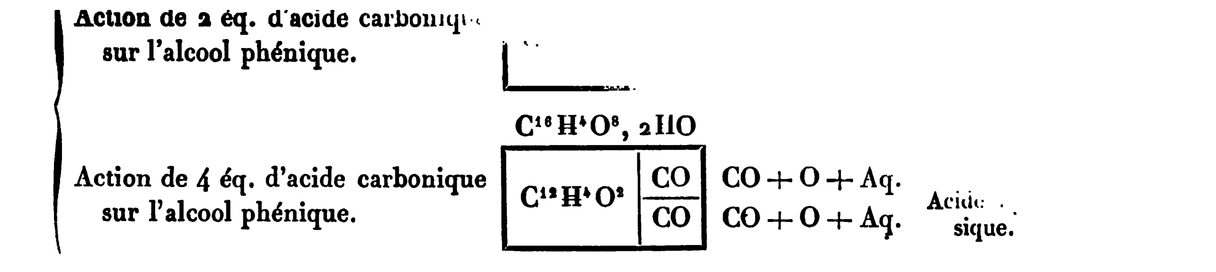
[illegible] de l'arsenic, de l'antimoine, se comportent à la manière des bases lorsqu'ils se trouvent en présence d'acides énergiques. L'acide aspartique, l'acide asparamique, l'alanine, le sucre de gélatine, l'acide cacodylique, etc., en offrent de frappants exemples.

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'esprit de bois.	$C^4H^3O^5, HO$ $C^2H^2O^2$ | $\frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide glycolique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'esprit de bois.	$C^6H^2O^8, 2HO$ $C^2H^2O^2$ | $\frac{CO}{CO}$	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide tartronique bibasique.

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'alcool.	$C^4H^4O^2$	H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide lactique monobasique.
	$C^8H^4O^8, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool.	$C^4H^4O^2$	CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide malique bibasique.
	$C^8H^4O^{10}, 2HO$			
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool glycolique $C^4H^6O^4$.	$C^4H^4O^4$	CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide tartrique bibasique.
	$C^{12}H^5O^{11}, 3HO$			
Action de 6 éq. d'acide carbonique sur l'alcool propionique $C^6H^8O^2$.	$C^6H^4O^2$	H / CO / CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide citrique tribasique.



Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'aldéhyde formique $C^2H^2O^2$.	$C^6O^8, 2HO$ — C^2O^2 | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide mésoxalique bibasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.	$C^8H^2O^8, 2HO$ — $C^4H^2O^2$ | CO / CO	$CO + O + Aq.$ $CO + O + Aq.$	Acide obtenu en chauffant l'émétique à 200 degrés.
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'urée $C^2H^4N^2O^2$.	$C^4H^3N^2O^5, HO$ — $C^2H^3N^2O^2$ | H / CO	$CO + O + Aq.$	Acide allophanique monobasique.

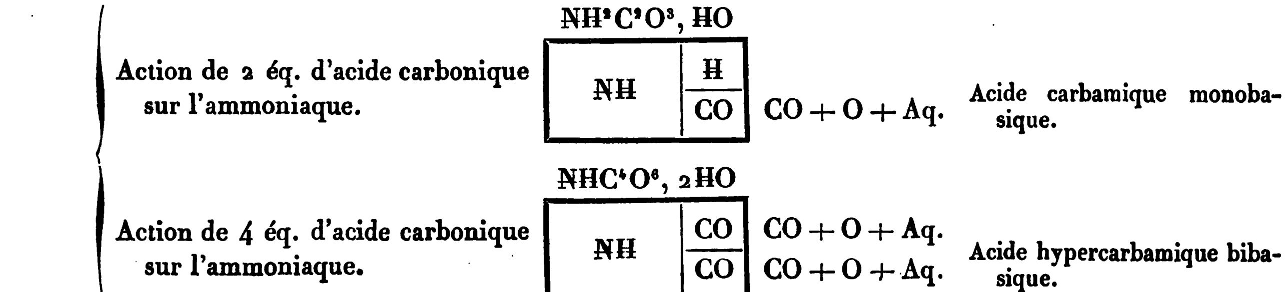


Action de 2 éq. d'acide carboniqu… sur l'alcool phénique.

$C^{16}H^{4}O^{8}, 2HO$

Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'alcool phénique. | $C^{12}H^{4}O^{2}$ | CO / CO | CO + O + Aq. / CO + O + Aq. | Acide …sique.

Passons à quelques acides engendrés par l'ammoniaque et ses congénères.

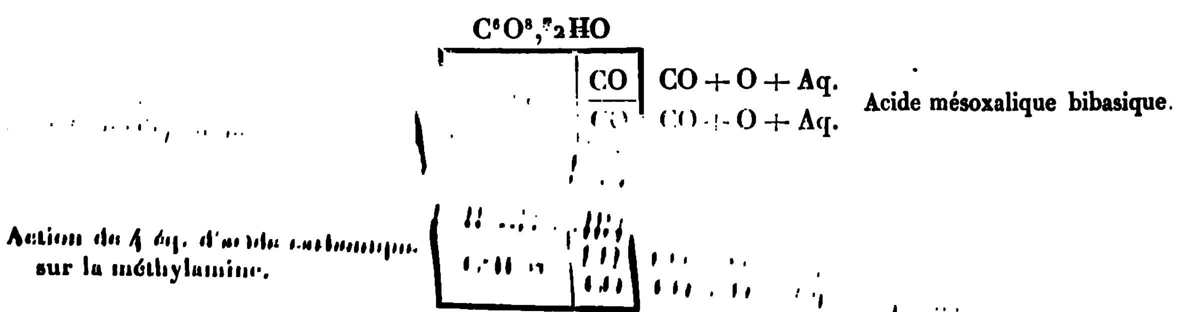


$NH^{2}C^{2}O^{3}, HO$

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'ammoniaque. | NH | H / CO | CO + O + Aq. | Acide carbamique monobasique.

$NHC^{4}O^{6}, 2HO$

Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'ammoniaque. | NH | CO / CO | CO + O + Aq. / CO + O + Aq. | Acide hypercarbamique bibasique.

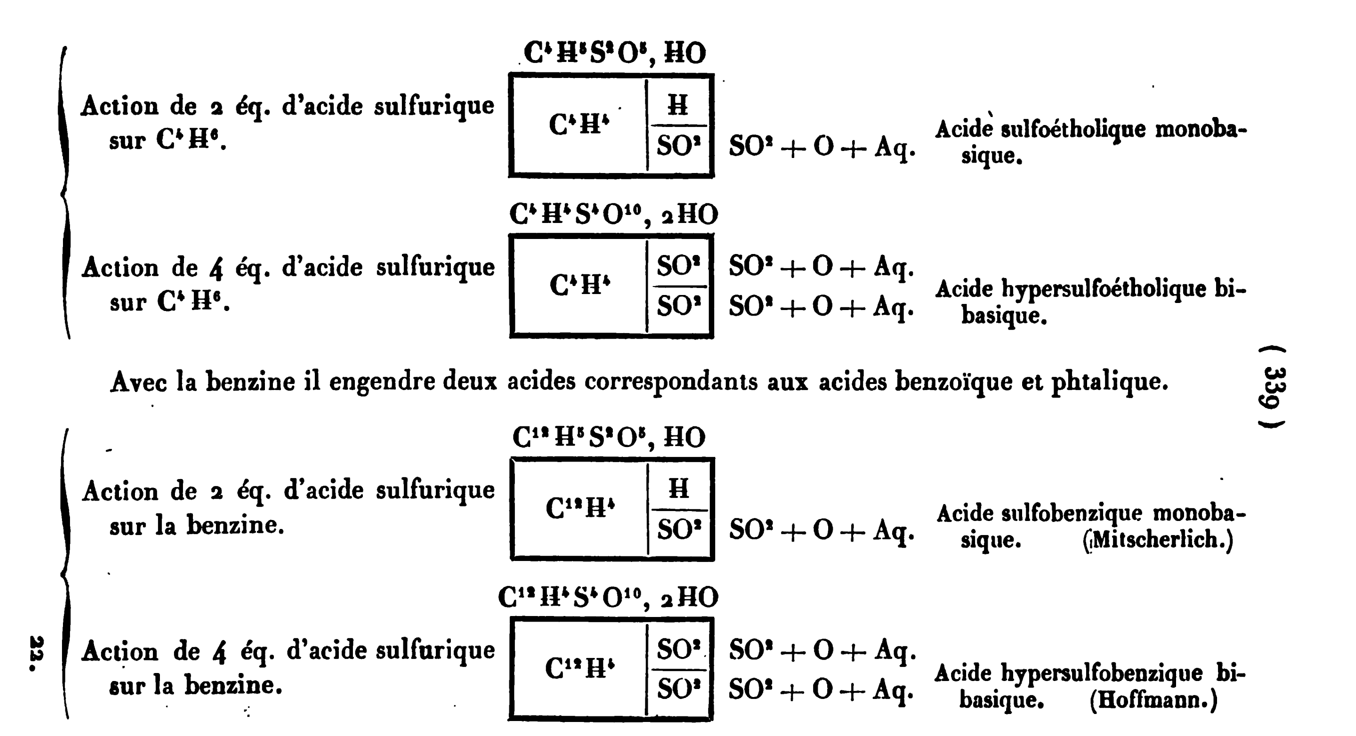


Réaction	Formule		Produit
	$C^6O^8, 2HO$ [CO / CO]	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide mésoxalique bibasique.
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur la méthylamine.	[illegible]	[illegible]	
Action de 2 éq. d'acide carbonique sur l'éthylamine.	$C^6H^6NO^3, HO$ [C^4H^5N | H / CO]	CO + O + Aq.	Acide éthylcarbamique monobasique. (*Alanine.*)
Action de 4 éq. d'acide carbonique sur l'éthylamine.	$C^8H^5NO^6, 2HO$ [C^4H^5N | CO / CO]	CO + O + Aq. CO + O + Aq.	Acide hyperéthylcarbamique (*aspartique*) bibasique.

résultats non moins nets et précis que dans les exemples précédents.

Action de 2 éq. d'acide carbonique sur le gaz des marais.	$C^4H^3O^3, HO$ $C^2H^2 \mid \frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide acétique.
Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur l'acide acétique.	$C^4H^2S^2O^8, 2HO$ $C^2H^2 \mid \frac{CO}{SO^2}$	$CO + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfacétique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide carb. C^2O^4 sur la benzine $C^{12}H^6$.	$C^{14}H^5O^3, HO$ $C^{12}H^4 \mid \frac{H}{CO}$	$CO + O + Aq.$	Acide benzoïque.
Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur l'acide benzoïque.	$C^{14}H^4S^2O^8, 2HO$ $C^{12}H^4 \mid \frac{CO}{SO^2}$	$CO + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfobenzoïque bibasique.

Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur le gaz des marais.	[illegible] $C^2H^{[illegible]}$ | H / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfométholique [illegible] basique.
Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur le gaz des marais.	$C^2H^2S^4O^{10}, 2HO$ C^2H^2 | SO^2 / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide hypersulfométholique bibasique.



Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur C^4H^6.

$C^4H^5S^2O^5, HO$

C^4H^4	$\frac{H}{SO^2}$ $SO^2 + O + Aq.$

Acide sulfoétholique monobasique.

Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur C^4H^6.

$C^4H^4S^4O^{10}, 2HO$

C^4H^4	$\frac{SO^2}{SO^2}$ $SO^2 + O + Aq.$ / $SO^2 + O + Aq.$

Acide hypersulfoétholique bibasique.

Avec la benzine il engendre deux acides correspondants aux acides benzoïque et phtalique.

Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur la benzine.

$C^{12}H^5S^2O^5, HO$

$C^{12}H^4$	$\frac{H}{SO^2}$ $SO^2 + O + Aq.$

Acide sulfobenzique monobasique. (Mitscherlich.)

Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur la benzine.

$C^{12}H^4S^4O^{10}, 2HO$

$C^{12}H^4$	$\frac{SO^2}{SO^2}$ $SO^2 + O + Aq.$ / $SO^2 + O + Aq.$

Acide hypersulfobenzique bibasique. (Hoffmann.)

Il agit de la même manière sur les alcools. Exemples :

Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur l'esprit de bois.	$C^2H^3S^2O^7, HO$ $C^2H^2O^2$ | $\frac{H}{SO^2}$	$SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfométhylique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur l'esprit de bois.	$C^2H^2S^4O^{12}, 2HO$ $C^2H^2O^2$ | $\frac{SO^2}{SO^2}$	$SO^2 + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide hypersulfométhylique bibasique.
Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur l'alcool.	$C^4H^5S^2O^7, HO$ $C^4H^4O^2$ | $\frac{H}{SO^2}$	$SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfovinique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur l'alcool.	$C^4H^4S^4O^{12}, 2HO$ $C^4H^4O^2$ | $\frac{SO^2}{SO^2}$	$SO^2 + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide hypersulfovinique bibasique.

Action de 2 éq. d'acide sulfurique sur l'ammoniaque.	$NH^2S^2O^5, HO$ NH | H / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$	Acide sulfamique monobasique.
Action de 4 éq. d'acide sulfurique sur l'ammoniaque.	$NHS^4O^{10}, 2HO$ NH | SO^2 / SO^2	$SO^2 + O + Aq.$ $SO^2 + O + Aq.$	Acide hypersulfamique bibasique.

Maintenant, si l'on remplace les acides sulfurique et carbonique par le sulfide carbonique, celui-ci par les acides phosphorique, tartrique, malique, citrique, on arrive à former une infinité de composés des mieux définis et dont on ne s'expliquait pas toujours la génération. Il ne faut pas perdre de vue que presque toutes les substances organiques peuvent, en présence de certains acides, engendrer des composés complexes, lesquels remplissent souvent le rôle d'acides infiniment plus énergiques que les éléments qui ont concouru à leur formation.

Ces formules nous permettent d'énoncer les propositions générales ci-après :

1° Toutes les fois que, par une réaction quelconque, on fera disparaître 1 équivalent d'oxygène polaire, la capacité de saturation sera diminuée d'une unité, en sorte que si l'acide est monobasique le

produit engendré sera neutre; s'il est bibasique, il deviendra monobasique, etc. En résumé, pour connaître la capacité de saturation de l'acide engendré, il suffira de faire la somme des équivalents des corps en présence dans le premier acide et de retrancher de cette somme autant d'équivalents qu'il y aura eu d'équivalents d'oxygène polaire éliminés.

2° Lorsque la réaction, au lieu de s'effectuer aux dépens de l'oxygène polaire, s'accomplira dans la cellule primaire, il n'y aura absolument rien de changé à la capacité de saturation, et cependant l'acide éprouvera les modifications les plus profondes et les plus persistantes dans sa nature et sa constitution.

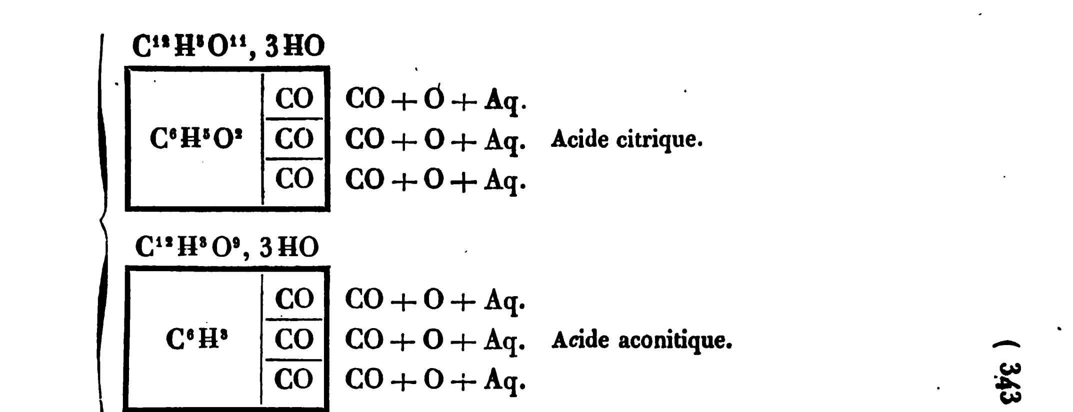
L'acide malique et l'acide citrique vont nous en donner de frappants exemples. Soumis avec précaution à l'action de la chaleur, ils perdent l'un et l'autre 2 équivalents d'eau pour se transformer, le premier en acide fumarique qui sature encore 2 équivalents de base, et le second en acide aconitique qui sature à son tour 3 équivalents de base. (Pelouze, Lassaigne; Dahlstroem, Grasso.)

$C^8H^4O^8, 2HO$

$C^4H^4O^2$	CO	$CO + O + Aq.$	Acide malique.
	CO	$CO + O + Aq.$	

$C^8H^2O^6, 2HO$

C^4H^2	CO	$CO + O + Aq.$	Acide fumarique.
	CO	$CO + O + Aq.$	



Ce résultat ne peut s'expliquer que par une combustion qui s'est effectuée dans la cellule primaire et qui est semblable à celle qui a lieu lorsque les molécules de l'alcool réagissent sur elles-mêmes pour engendrer de l'éther.

Les faits qui suivent confirment cette manière de voir.

Lorsque, dans des conditions déterminées, les éléments de l'ammoniaque viennent à réagir sur l'acide malique, il se forme de l'acide aspartique qui a une même capacité de saturation; par conséquent la réaction n'a pas eu lieu avec l'oxygène polaire, mais bien avec l'aldéhyde de la cellule primaire, et il y a élimination de 2 équivalents d'eau.

Action de 1 éq. d'ammoniaq. NH^3 sur l'aldéhyde de la cellule primaire de l'acide malique.			
	$C^8H^4O^8, 2HO$		
	$C^4H^4O^2$ | CO / CO	CO + O + Aq. / CO + O + Aq.	Acide malique.
	$C^8H^5NO^6, 2HO$		
	C^4H^5N | CO / CO	CO + O + Aq. / CO + O + Aq.	Acide aspartique.

L'acide aspartique ne peut être considéré comme acide monobasique quand on étudie la composition de son sel argentique, et surtout celle de l'*asparagine* qui est le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'acide aspartique. Ici la combustion se fait aux dépens de 1 équivalent d'oxygène polaire, lequel en brûlant un des 3 équivalents de l'hydrogène de l'ammoniaque produit de l'acide asparamique (asparagine)

C^4H^3N / H^2N	CO / CO	CO / CO + O + Aq.

qui, en se combinant à son tour avec 1 équivalent d'ammoniaque, donne naissance à de l'asparamate ammonique.

L'expérience prouve que l'azote se trouve dans ce sel ($C^8H^8N^2O^6 + NH^4O$) sous trois états bien différents.

Un équivalent d'azote s'y rencontre sous forme d'oxyde ammonique et peut être immédiatement déplacé par toutes les bases énergiques qui forment avec l'asparagine les composés les mieux définis (Dessaigne) ; un autre s'y trouve sous forme d'*amide*, et une simple ébullition dans une solution alcaline de baryte de chaux suffit pour le décomposer en ammoniaque qui se dégage et en acide aspartique qui entre en combinaison avec l'alcali ; enfin il y a un troisième équivalent qui occupe la cellule primaire et ne peut être éliminé qu'au rouge sombre et par l'action d'un hydrate alcalin.

Tout le monde est d'accord sur la constitution de l'acide salicylique, puisqu'il a été formé synthétiquement au moyen de l'acide ou *alcool* phénique et des éléments de l'acide carbonique..

$C^{12}H^4O^2$	$\frac{H}{CO}$

$CO + O + Aq.$ Acide salicylique.

Cet acide est monobasique, et toutefois, quand il est éthérifié par l'esprit de bois, il engendre un produit qui n'a plus les caractères des éthers, car ces derniers sont toujours neutres, tandis que l'éther salicylique du méthyl se comporte comme un véritable acide (Cahours), c'est-à-dire se combine aux bases et engendre des sels éthérés. S'il en est ainsi, c'est que la réaction, au lieu de se produire dans cet acide aux dépens de l'oxygène polaire comme pour tous les éthers, s'effectue dans la cellule primaire.

Action de l'acide salicylique sur l'esprit de bois $C^2H^4O^2$.

$C^{14}H^8O^5, HO$

$\boxed{C^{12}H^4O^2 \left| \frac{H}{CO} \right.}$ $CO + O + Aq.$ Acide salicylique.

$C^{16}H^7O^6, HO$

$\boxed{C^{14}H^7O^3 \left| \frac{H}{CO} \right.}$ $CO + O + Aq.$ Éther salicylique de l'esprit de bois.

Il y a en effet dans ce cas élimination de 1 équivalent d'eau, tout comme si l'on avait fait réagir directement, dans des conditions convenables, l'esprit de bois sur de l'acide ou alcool phénique qui occupe ici la cellule primaire.

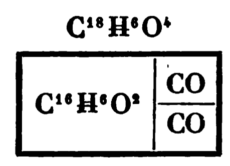
Le même acide salicylique va nous fournir l'exemple d'une double réaction.

Lorsque cet acide

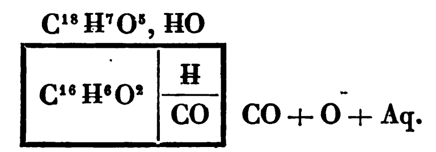
$$\boxed{C^{12}H^4O^2 \left| \frac{H}{CO} \right.} \quad CO + O + Aq.$$

se trouve en contact avec l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, il y a à la fois combustion dans la cellule primaire et

combustion avec l'oxygène polaire. Il se forme alors, après une élimination de 3 équivalents d'eau, un corps neutre parfaitement défini, la coumarine



qui, traitée par un hydrate alcalin concentré, se transforme, en fixant les éléments de l'eau, en acide coumarique



Les acides qui se forment dans la nature prennent encore naissance sous l'influence de l'acide carbonique au moyen de réactions beaucoup plus simples que celles qui sont mises en pratique dans les laboratoires; de sorte qu'on arrive à s'expliquer pourquoi l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide propionique, l'acide butyrique, la glycérine, la mannite, peuvent se produire par la fermentation du sucre, sans intervention d'air et partant d'oxygène.

Nous ne terminerons pas ce court aperçu sur la formation des acides organiques sans aller au-devant d'une objection qui viendra naturellement à l'esprit de beaucoup de chimistes : c'est que le principe de génération des acides organiques que nous venons d'exposer paraît en opposition radicale avec celui qui est reconnu régir les acides inorganiques qui sont le produit de l'oxydation des radicaux. Mais il n'en est rien, et nous allons montrer au contraire que notre théorie établit des points d'analogie remarquables dans la constitution des acides organiques et inorganiques.

Repoussant ces distinctions d'acides et de bases qui conduisent à donner à un composé binaire un rôle tantôt électro-négatif, tantôt électro-positif, nous n'avons plus en vue que des générateurs de sels, c'est-à-dire des composés oxydés ayant pour radicaux des corps réputés simples ou plus ou moins composés. Ainsi l'étude de l'ammoniaque nous a servi à trouver le lien qui unit indistinctement les acides et les bases quelle que soit leur origine. L'ammoniaque, en effet, qui n'est point une base par elle-même, acquiert ce caractère et devient comparable à l'oxyde potassique, par exemple, avec lequel elle se confond dans toutes ses combinaisons, moyennant l'intervention de 1 équivalent d'eau.

Dans ce cas, la combinaison de l'acide sulfurique avec l'ammoniaque se représente par

$$SO^3 + (NH^3H)O,$$

et celle du sulfate potassique par

$$SO^3 + (K)O.$$

Ce fait, que l'on a eu tant de peine à admettre pour l'ammoniaque simple, a été facilement constaté dans toutes les ammoniaques complexes et les alcalis végétaux, auxquels on a toujours reconnu la propriété de ne se combiner aux oxacides qu'avec le concours de 1 équivalent d'eau. Alors c'est l'oxygène de cet équivalent d'eau qui détermine la qualité de l'oxyde et sa capacité de saturation.

Ce point établi, il nous sera aisé de démontrer que les acides organiques présentent dans leur constitution ce double et curieux rapprochement avec l'ammoniaque, c'est-à-dire :

1° Que leur capacité de saturation correspond à 1 équivalent d'acide carbonique renfermant 1 équivalent d'oxygène polaire ;

2° Que l'acide carbonique étant isomorphe avec l'eau

se trouve formé de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes ; tout comme 1 équivalent d'eau est égal à 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes de vapeur d'eau. Or, si l'expérience conduit à admettre que $(R + H) + O$ engendre un oxyde basique, on peut tout aussi bien concevoir que $(R + CO) + O$ donne naissance à un oxyde acide.

La conséquence intéressante d'un tel rapprochement est qu'on peut dès lors exprimer la composition des agents générateurs des sels (acides et bases) de la manière suivante :

[illegible]) + O = acide nitrique	$\left\{ \begin{matrix} C^2H^3CO \\ CO \end{matrix} \right\}$	+ O acide acétique.
[illegible]) + O = acide sulfurique	$\left\{ \begin{matrix} C^4H^5CO \\ CO \end{matrix} \right\}$	+ O acide propionique.
[illegible]) + O = oxyde potassique	$\left\{ \begin{matrix} NH^3 \\ H \end{matrix} \right\}$	+ O oxyde ammonique.
[illegible]) + O = oxyde argentique	$\left\{ \begin{matrix} NH^7C^4 \\ H \end{matrix} \right\}$	+ O oxyde éthylamique.
[illegible]) + O = oxyde ferreux	$\left\{ \begin{matrix} NH^5C^2 \\ H \end{matrix} \right\}$	+ O oxyde méthylamique.

Il nous resterait, pour compléter ce chapitre, à indiquer les méthodes par lesquelles on arrive à faire réagir l'acide carbonique sur les différents corps pour engendrer les acides organiques, et à exposer les relations qui existent entre ces derniers, mais nous ne pourrons entreprendre cette étude qu'après avoir passé en revue les lois de composition et de formation des alcools, des aldéhydes, des éthers, des ammoniaques, et enfin des carbures d'hydrogène.

DES OXYDES D'ANTIMOINE CRISTALLISÉS ET DES ANTIMONITES;

PAR M. A. TERREIL.

Je me suis proposé dans ce travail de déterminer les propriétés physiques et chimiques des deux états dimorphiques de l'oxyde d'antimoine obtenus par voie sèche, d'examiner les conditions précises dans lesquelles ces corps se produisent, et de comparer à ces différents oxydes ceux que l'on obtient par voie humide et qui ont été considérés jusqu'à ce jour comme étant de l'oxyde d'antimoine anhydre sous la forme octaédrique.

On sait que M. Wöhler a le premier signalé le dimorphisme de l'oxyde d'antimoine, et que depuis l'observation de l'illustre savant on a trouvé dans la nature l'oxyde de ce métal sous ses deux formes cristallines, c'est-à-dire en prismes constituant l'exitèle et en octaèdres la senarmontite.

On sait également que dans la préparation des fleurs argentines d'antimoine on trouve souvent de petits octaèdres mélangés aux aiguilles prismatiques; mais ces octaèdres sont toujours en très-faible quantité, et l'on ignorait dans quelles conditions ces cristaux se forment.

En reprenant l'étude de la préparation de ces deux oxydes, je suis arrivé aux résultats suivants :

Lorsqu'on brûle de l'antimoine ou lorsqu'on grille le sulfure de ce métal au contact de l'air, c'est toujours de l'oxyde prismatique qui se produit.

L'oxyde d'antimoine sous la forme octaédrique ne prend naissance que par la sublimation lente de l'oxyde prismatique dans des gaz non oxydants, la température ne devant pas dépasser le rouge sombre.

Ce phénomène de sublimation lente a dû se produire sur une grande échelle dans les mines de Sensa, en Algérie, où l'on trouve en effet l'oxyde d'antimoine sous ses deux formes cristallines, mais nettement séparées l'une de l'autre; l'exitèle et la senarmontite y forment des veines presque parallèles et séparées d'environ 6 kilomètres.

Les cristaux octaédriques sublimés rapidement se transforment en cristaux prismatiques.

On obtient facilement l'oxyde d'antimoine sous ses deux formes cristallines à la fois, en faisant arriver avec une extrême lenteur un courant d'air sec dans un tube de porcelaine dans lequel on a placé une nacelle contenant de l'antimoine. On chauffe alors la partie du tube où se trouve le métal; quand l'opération a marché plusieurs heures, on la continue en plaçant quelques charbons allumés vers la partie où les cristaux prismatiques ont dû se déposer, de manière à chauffer le tube au-dessous du rouge.

Après environ douze heures d'expérience, si l'on casse le tube, on trouve la partie avoisinant le métal toute remplie de cristaux prismatiques; la partie moyenne contient de l'oxyde prismatique sur les cristaux duquel sont implantés des cristaux octaédriques qui ont souvent plus de 1 millimètre de côté et qui font le plus joli effet; enfin, la partie extrême du tube ne contient que de l'oxyde sous la forme octaédrique.

L'oxyde d'antimoine prismatique présente des affinités chimiques plus développées que l'oxyde octaédrique, qui est ordinairement l'oxyde d'antimoine le plus stable. En effet, le sulfhydrate d'ammoniaque colore immédiatement en brun-rouge les cristaux prismatiques et les dissout complétement, tandis que le sulfhydrate n'altère point les cristaux octaédriques qui restent blancs et brillants dans ce réactif; l'oxyde octaédrique perd cependant cette curieuse propriété lorsqu'on l'a pulvérisé en poudre fine.

L'oxyde prismatique se dissout plus facilement dans les

acides et dans les dissolutions alcalines que l'oxyde octaédrique.

Les densités des deux oxydes diffèrent beaucoup entre elles; la densité de l'oxyde prismatique étant égale à 3,72, celle de l'oxyde octaédrique est de 5,11.

Les densités des oxydes naturels et des oxydes artificiels sont les mêmes pour les mêmes formes. Ayant repris avec soin les densités des oxydes naturels, j'ai trouvé en effet pour l'exitèle d'Algérie en cristaux très-purs 3,70 et pour la senarmontite le nombre 5,20. J'ai constaté en outre que les oxydes naturels possèdent les mêmes propriétés chimiques que les oxydes artificiels.

Après cette étude des oxydes préparés par voie sèche, j'ai entrepris l'examen de l'oxyde obtenu par voie humide, et c'est en poursuivant ces recherches que j'ai reconnu que les composés cristallisés qui se déposent dans les liqueurs alcalines contenant du protoxyde d'antimoine, et que l'on trouve souvent dans le kermès, sont des antimonites de soude hydratés dont la composition correspond à un antimonite de soude neutre à 6 équivalents d'eau ou à un triantimonite de soude à 2 équivalents d'eau; ces composés avaient été considérés jusqu'à ce jour comme étant de l'oxyde d'antimoine anhydre sous la forme octaédrique.

L'analyse a donné pour la composition centésimale de ces antimonites les nombres suivants :

Antimonite neutre.	Nombres trouvés.	Nombres calculés.
Protoxyde d'antimoine.....	62,83	63,05
Soude..................	13,47	13,47
Eau....................	23,70	23,48
	100,00	100,00
Triantimonite.		
Protoxyde d'antimoine.....	90,40	89,88
Soude..................	6,35	6,40
Eau....................	3,25	3,72
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent aux formules

$NaO,\ Sb^2O^3,\ 6HO$ (antimonite neutre),

et

$NaO,\ 3(Sb^2O^3),\ 2HO$ (triantimonite).

L'antimonite de soude neutre se présente sous forme de petits cristaux octaédriques paraissant appartenir au système rectangulaire. Ces cristaux dépolarisent la lumière et présentent souvent le phénomène des anneaux colorés accompagnés des croix noires hyperboliques; ils sont blancs, très-brillants; ils deviennent opaques lorsqu'on les chauffe et se transforment en antimonite anhydre. Leur densité est égale à 2,864.

Le sulfhydrate d'ammoniaque ne les altère pas.

L'antimonite de soude neutre est très-peu soluble dans l'eau; une dissolution bouillante laisse déposer en refroidissant la presque totalité du sel dissous. Les cristaux qui se déposent adhèrent toujours fortement aux parois des vases.

La dissolution de l'antimonite de soude neutre présente les caractères distinctifs suivants : elle est neutre aux réactifs colorés; elle a souvent un aspect opalin; elle précipite l'azotate d'argent en blanc; le précipité se rassemble rapidement; il est soluble dans l'acide azotique étendu; l'ammoniaque le colore d'abord en *brun foncé,* puis le dissout en le décolorant; cette dernière réaction est tout à fait caractéristique.

La dissolution ne précipite le chlorure de baryum que lorsqu'on y a ajouté de l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent cette dissolution qu'autant qu'on l'a acidifiée préalablement. L'hydrogène sulfuré colore cependant la liqueur neutre en jaune clair, mais il n'y a point de précipité.

Les acides, les bases alcalines, les sels alcalins, alcalino-terreux et terreux, ne produisent aucun trouble dans cette dissolution.

L'antimonite neutre précipite les sels de peroxyde de fer en blanc jaunâtre, les acétates de plomb en blanc, le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre, l'azotate de protoxyde de mercure en blanc; tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique. Avec le bichlorure de mercure et les chlorures d'or et de platine, il ne produit aucune réaction apparente.

Le triantimonite de soude ne s'obtient que rarement; il se dépose très-lentement en assez gros cristaux dans les liqueurs alcalines très-concentrées; il est presque insoluble dans l'eau; sa densité est égale à 5,05; il cristallise dans le même système que l'antimonite de soude neutre; ses cristaux sont altérés par le sulfhydrate d'ammoniaque qui les colore en brun rouge et les dissout lentement, mais complétement; ce caractère distingue ce sel de l'oxyde octaédrique avec lequel on peut le confondre.

Il ne m'a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir l'antimonite de potasse cristallisé, et les quelques cristaux qui se déposent toujours dans une dissolution de protoxyde d'antimoine dans la potasse ne sont que des cristaux d'antimonite de soude, la potasse renfermant constamment une certaine quantité de cette base.

La dissolution d'oxyde d'antimoine dans la potasse ne précipite pas immédiatement par les sels de soude, mais elle laisse déposer après un temps plus ou moins long des cristaux d'antimonite de soude.

Il résulte donc des observations que j'ai consignées dans ce Mémoire :

1° Que l'oxyde d'antimoine cristallisé sous la forme octaédrique ne prend naissance que par la sublimation lente de l'oxyde prismatique dans des gaz non oxydants, et jamais par l'oxydation directe de l'antimoine ou de son sulfure;

2° Que les densités des deux oxydes diffèrent beaucoup entre elles, mais que les densités des oxydes naturels et des oxydes artificiels sont les mêmes pour les mêmes formes cristallines;

3° Que l'oxyde d'antimoine prismatique présente des affinités chimiques plus développées que l'oxyde octaédrique, qui est l'oxyde d'antimoine le plus stable;

4° Que les composés cristallisés qui se déposent dans les liqueurs alcalines contenant du protoxyde d'antimoine, et que l'on trouve souvent dans le kermès, sont des antimonites de soude hydratés parfaitement définis.

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE;

PAR M. BRASSIER.

Le dosage de l'acide phosphorique combiné à la chaux, à l'oxyde de fer, à l'alumine, intéresse au plus haut degré la Chimie agricole, puisque dans la terre arable et dans presque tous les engrais qui aident à la fertilité du sol, l'acide phosphorique se rencontre combiné à ces bases. Ordinairement on se contente dans les essais commerciaux de précipiter les phosphates de leur dissolution chlorhydrique en ajoutant un excès d'ammoniaque; c'est ce que l'on fait notamment pour les analyses de noir animal, de superphosphate, de coprolithes, et généralement toutes les fois que la substance dans laquelle on recherche l'acide phosphorique ne contient pas une forte proportion d'oxyde de fer. Ce procédé est cependant des plus inexacts; sans parler de la présence presque constante du fer et de l'alumine dans les matières qui intéressent l'agriculture, on peut dire que le précipité de phosphate de chaux que l'on obtient dans ces conditions et que l'on considère comme du phosphate tribasique est loin d'offrir une composition constante : il contient des proportions d'acide phosphorique très-variables, et l'on ne saurait par conséquent déduire du poids

du phosphate celui de l'acide phosphorique réel. Si l'on dose l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, il devient nécessaire de séparer la chaux, ce qui rend l'opération longue et dispendieuse dans le cas où l'on se sert de l'alcool pour effectuer cette séparation. De plus, par le procédé primitif qui consiste à maintenir l'oxyde de fer et l'alumine en dissolution à l'aide du tartrate d'ammoniaque, il restait souvent une incertitude sur la pureté du phosphate ammoniaco-magnésien, car il arrivait assez souvent qu'il se formait dans la liqueur une quantité plus ou moins considérable de tartrate de magnésie, ce qui ne contribuait pas peu à rendre l'opération délicate, puisqu'il devenait nécessaire de traiter à nouveau le précipité obtenu pour le débarrasser du tartrate qui le souillait. Un chimiste anglais, M. Warington, a proposé récemment de substituer l'acide citrique à l'acide tartrique, en se fondant sur la grande solubilité du citrate de magnésie. Du reste il recommande la séparation préalable de la chaux, soit à l'état de sulfate, par l'acide sulfurique et l'alcool, soit à l'état d'oxalate, dans une liqueur faiblement acidifiée par l'acide acétique. Toutes les précautions recommandées par l'auteur sont celles que l'on connaît déjà, et en les suivant les résultats obtenus sont très-exacts. Le citrate d'ammoniaque est donc d'un emploi sûr et mérite d'autant plus d'être recommandé qu'il peut dispenser de la séparation de la chaux. En effet, le phosphate de chaux est, ainsi que je l'ai constaté, très-soluble dans le citrate d'ammoniaque; étant donnée une dissolution contenant du phosphate de chaux, de l'oxyde de fer et de l'alumine, dissous dans une suffisante quantité de citrate d'ammoniaque, l'addition d'un excès d'ammoniaque ne précipitera aucun de ces corps, et l'addition d'une dissolution de *chlorure de magnésium* donnera un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Voici comment j'opère : la dissolution chlorhydrique des phosphates est précip

par un excès d'ammoniaque; le précipité obtenu est redissous par l'acide citrique dans la liqueur maintenue ammoniacale. On verse alors du chlorure de magnésium pur en quantité suffisante pour obtenir tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on précipite ainsi la totalité de ce principe sans trace de chaux, et dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire sous forme de poudre cristalline, lente à se former, se déposant sur les parois du vase et rayant le verre. Le précipité recueilli, lavé à l'eau ammoniacale et calciné, donne du pyrophosphate de magnésie, ordinairement grisâtre et souvent blanc, si le lavage a été fait avec soin. Ajoutons que la liqueur dans laquelle le précipité s'est formé doit être d'un vert pâle ou légèrement jaunâtre, caractère déjà signalé par M. Warington. L'inconvénient de la modification que je propose est de ne s'appliquer qu'à un nombre de cas assez restreint, savoir, lorsque la substance soumise à l'analyse ne contient pas de sulfates ou n'en contient que des traces; autrement la liqueur acide, rendue neutre par l'ammoniaque, précipiterait du sulfate de chaux et le dosage serait d'autant plus inexact que la proportion de sulfate serait plus considérable. Tel qu'il est, ce procédé peut, je crois, rendre quelques services; il doit notamment être substitué au dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux tribasique, dosage qui n'offre aucune garantie et ne s'applique pas d'ailleurs plus que celui-ci aux cas où il y a des sulfates dans la matière soumise à l'analyse.

Dans un grand nombre d'essais comparatifs (1) entre ce

(1) Voici quelques résultats :

	Acide phosphorique, après séparation de la chaux.	Acide phosphorique, sans séparer la chaux.
Coprolithes des Ardennes........	19,42	19,18
» » »	16,10	15,70
» » »	18,32	18,40
Noir d'os....................	28,55	28,06
Engrais d'os (résidu)...........	24,08	23,90

procédé ainsi modifié et l'ancien dans lequel on sépare d'abord la chaux, j'ai constamment obtenu des résultats très-concordants, quoique ordinairement un peu plus faibles dans le cas où je ne séparais point la chaux.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est en effet sensiblement soluble dans le tartrate et le citrate d'ammoniaque, et par conséquent plus la proportion de ces sels est forte, plus la perte d'une petite quantité de phosphate double par dissolution est sensible. Il est par suite utile de ne pas introduire dans le liquide un grand excès de ce sel; c'est à quoi l'on parvient en précipitant d'abord la dissolution chlorhydrique par l'ammoniaque, puis en redissolvant le précipité par l'acide citrique ajouté goutte à goutte en ayant soin du reste de maintenir la réaction alcaline du liquide. Enfin il est indispensable de se servir de chlorure de magnésium pur, c'est-à-dire débarrassé de sulfate de magnésie, et cela pour la raison indiquée plus haut.

SUR LA NITRIÈRE DE TACUNGA, DANS L'ÉTAT DE L'ÉQUATEUR;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Le salpêtre est très-répandu dans la nature; on le trouve dans la pluie, la neige, la grêle, la rosée, le brouillard, dans les eaux des fleuves, et conséquemment dans l'Océan. Il est engendré dans l'air et dans la terre. Lorsqu'un corps brûle au sein de l'atmosphère, il y a, le plus souvent, oxydation d'azote, apparition d'un composé nitré. Néanmoins, si le salpêtre est partout, c'est presque toujours en proportions minimes. Les localités où on le rencontre en abondance sont assez rares. Le seul gisement que par sa puissance l'on puisse comparer à un gîte minéral est celui

ovince de Taracapa, au Pérou, à la limite australe
sert de Yatacama. Dans la Pampa del Tamaragual, à
mètres au-dessus de l'océan Pacifique, le nitrate de
constitue une agglomération compacte assez dure
que l'exploitation ait lieu à la poudre. Le caliche,
sistant en un assemblage de cristaux enchevêtrés dans
l'argile sablonneuse, forme des couches de 2 ou 3 mè-
s d'épaisseur; c'est la seule mine de salpêtre que l'on
naisse; on en retire annuellement près de 1000000 de
intaux de nitrate de soude. Ailleurs, le salpêtre surgit
ntanément dans des circonstances qui, toutes néan-
ins, dénotent l'intervention plus ou moins directe des
tières organiques. Sous les influences de la chaleur et
la sécheresse, le nitre couvre la surface du sol d'efflo-
cences. Il se développe, pousse, en présentant l'image
ne végétation rapide. Il y a quelques jours, la terre
it noire, humide; aujourd'hui elle est sèche, blanche,
lvérulente; on la croirait couverte de neige. On en-
e le salpêtre en balayant le terrain, et si les conditions
téorologiques qui en ont déterminé l'apparition restent
mêmes, on ne tarde pas à voir poindre une nouvelle ré-
lte. C'est ainsi que l'on se procure le salpêtre de hous-
ge, du limon déposé par les inondations du Gange. C'est
si qu'en Espagne, dans les environs de Sarragossa, en
varre; en Murcie, dans le royaume de Valencia, l'on
tient du nitrate de potasse en lessivant la superficie d'une
re végétale douée d'un haut degré de fertilité, et qui de-
nt, à la volonté du propriétaire du sol, soit une nitrière
oductive, soit une riche culture de froment (1).

La lumière n'est pas indispensable à la formation du
lpêtre. Le soleil agit principalement en échauffant, en
chant la terre. En effet, aux Indes orientales, on exploite
s nitrières dans des cavernes dont les parois sont impré-

---

(1) Bowler.

gnées de sel. Les matériaux, que l'on détache avec une hachette, sont soumis à la lessivation. Quelques mois après, les parois mises à nu sont salpêtrées de nouveau.

Dans ces conditions, le salpêtre, sans aucun doute, résulte des mêmes causes qui en assurent ailleurs la production en quantité beaucoup plus limitée, il est vrai : en plein jour, dans les champs cultivés et fumés; à l'ombre, dans les forêts; à l'obscurité, dans les caves et les celliers. C'est par la réunion de toutes les circonstances propices à la production, à la conservation du salpêtre, que le fond d'une vallée, une plaine, une excavation, devient une nitrière; dans tous les cas ce sont les mêmes agents qui interviennent : des matières organiques, l'humus; le même phénomène qui s'accomplit : la combustion lente déterminant, ainsi que cela arrive pendant la jachère, l'oxydation de l'azote appartenant à l'atmosphère.

Que le nitre naisse dans un milieu renfermant des matières organiques analogues au terreau, pourvu en un mot des principes que l'on rencontre dans la terre végétale, c'est ce qui paraît évident. Aucun sol au monde ne dépasse en fertilité les rives du Gange; les belles plantations de tabac de Mazulipatam sont dans de véritables nitrières, et il n'est pas sans exemple de voir la surface des feuilles et des tiges chargée de nitre (1). En Espagne, les terres dont on extrait du salpêtre, quand on ne les ensemence pas, sont nécessairement dotées de tous les agents de la fertilité. Enfin à Ceylan, les cavernes salpêtrées sont au-dessous des terrains boisés, et par cela même placées de manière à recevoir les infiltrations d'un sol forestier.

Un air sec, de longues périodes de jours sans pluie sont, je l'ai dit, les conditions indispensables à la formation et surtout à la conservation du salpêtre; on les rencontre dans l'Inde, en Espagne, au Pérou, où se trouvent les nitrières,

(1) Lerot.

les dépôts de nitrate les plus remarquables. Mais il est une autre condition, indépendante du climat, purement géologique, qui contribue singulièrement à la formation et surtout à la révélation d'une nitrière : c'est la présence dans le sol de débris, de détritus de roches cristallisées ayant le feldspath pour élément ; c'est par l'apport de la potasse contenue dans cette espèce minérale qu'est constitué le nitrate de cette base alcaline, le salpêtre proprement dit, ayant assez peu d'affinité pour l'eau, et dont l'efflorescence est la manifestation la plus palpable de la nitrification. Un terrain profondément nitrifié, par cela seul qu'il ne renfermerait que des sels déliquescents tels que les nitrates de chaux et de magnésie, pourrait néanmoins passer inaperçu, et il ne faudrait rien moins que l'analyse chimique pour déceler la présence de ces sels qui ne s'effleurissent pas. Or toutes les nitrières naturelles connues jusqu'à présent sont pourvues de l'élément feldspathique ; les alluvions du Gange comme les roches des cavernes de l'Inde, parmi lesquelles John Davy a signalé le gneiss, le granit, le micaschiste. Il en est encore ainsi de la nitrière de Tacunga dont le sol est un débris de trachytes, de tuf ponceux provenant des volcans de l'Équateur.

Tacunga, située par 1 degré de latitude australe, à une journée de marche de Quito, a été fondée en 1534 sur l'emplacement d'une cité indienne ; j'ai trouvé son altitude de 2860 mètres ; sa température moyenne, déduite d'observations faites dans le sol, de 15°,5. Les édifices, les maisons recouvertes en terrasses, sont construits avec de la pierre ponce tirée des belles carrières de San-Felipe. La ville est placée au milieu d'une plaine, entre deux rivières, l'Alaque et le Cutuchi, sur une pente douce s'élevant jusqu'au pied du Cotopaxi dont la cime, toujours couverte de neige, émet constamment de la fumée. A l'époque à laquelle je m'y trouvais, Tacunga rappelait le souvenir d'un affligeant spectacle. Des églises, des habitations dont les décombres

amoncelés sur le sol attestaient l'ancienne splendeur, avaient été renversées comme si l'on eût fait jouer la mine dans leurs fondations ; c'étaient encore là les effets de tremblements de terre successifs, dont les plus formidables s'étaient fait sentir en 1669 et en 1757, en occasionnant la mort de 12000 personnes. C'est qu'il faut bien des années, dans l'Amérique du Sud, pour réparer ce qu'une violente trépidation détruit en quelques secondes. Le Cotopaxi est un dangereux voisin; non-seulement il ébranle la terre, mais il l'inonde pendant ses éruptions. En 1742, les eaux provenant de la fonte des neiges dévastèrent les environs de Tacunga, y compris le faubourg Caliento; mêmes désastres pendant les années 1744 et 1746, et telle fut leur abondance et leur impétuosité, qu'elles submergèrent la place principale (*plaza Mayor*) de la ville.

La terre de Tacunga, dans sa partie la plus ténue, est un sable formé de particules de trachyte, de ponce et d'une matière humique lui communiquant, quand elle est mouillée, une couleur d'un brun presque noir. La végétation y est assez inégalement répartie; il y a certains espaces frappés de stérilité par la surabondance du nitre. Une petite colline de tuf, le Calvario, a une teinte beaucoup moins foncée que le fond de la vallée. Après quelques jours sans pluie, les terres se couvrent d'une efflorescence blanche que l'on enlève lorsqu'on juge qu'elle a une épaisseur suffisante, et même sans se préoccuper de cette épaisseur si l'on craint le mauvais temps. Ces efflorescences se développent aussi sur la partie inférieure des murs des maisons (*tapias*) de Tacunga, construites en briques séchées au soleil (*adoves*). Les salpêtriers enlèvent de ces murs la couche extérieure pour en extraire le sel.

Le traitement des matériaux salpêtrés n'offre rien de particulier, si ce n'est la simplicité de l'établissement où on le pratique. On lessive la terre placée dans de grands vases en poterie de forme ovoïde. On évapore la dissolution dans

une chaudière de cuivre jusqu'à ce que sa densité soit telle, qu'un œuf surnage sur le liquide, que l'on a soin d'écumer lorsqu'il entre en ébullition. Le salpêtre brut obtenu d'une première cristallisation est en petits prismes colorés en brun; il contient 60 pour 100 de nitrate de potasse. Les eaux mères renferment du sel marin, des nitrates de chaux et de magnésie que l'on transforme en nitrate de potasse en faisant intervenir de la lessive de cendres de bois.

Le salpêtre purifié est employé dans la poudrière de Tacunga, établissement des plus primitifs. Lorsque je l'inspectais, le pulvérin était broyé à la molette. La plupart des malheureux Indiens condamnés à ce travail pénible portaient sur leur corps les traces de brûlures occasionnées par de trop fréquentes inflammations du mélange. La poudre est consommée dans le pays en fort grande quantité, parce que, dans toute l'Amérique espagnole, il n'est pas de cérémonie religieuse sans feu d'artifice; on tire des pétards à toutes les fêtes solennelles : aux baptêmes, aux mariages, aux enterrements. Les descendants dégénérés des Incas s'imaginent qu'un saint est d'autant plus satisfait que l'on brûle plus de poudre pour le fêter.

Le terrain de Tacunga se revêt d'efflorescences aussitôt que l'air devient sec. Alors le salpêtre grimpe, croît, pour me servir des expressions usitées par les Indiens ; après la récolte il en apparaît d'autre, si l'état de l'atmosphère continue à favoriser sa production et son ascension. Lorsque la couche superficielle effleurie est enlevée, il doit nécessairement rester dans le sol, jusqu'à une certaine profondeur, des nitrates tout formés ou en voie de formation ; c'est cette réserve qui, à un moment donné, constitue la véritable richesse de la nitrière. J'avais compris, il y a longtemps, l'intérêt qu'il y aurait à examiner la terre placée au-dessous des efflorescences, afin d'apprécier sa teneur en nitrates et de rechercher les substances pouvant, par leur nature, concourir à la nitrification.

Lorsque je résidais dans l'État de l'Équateur, je n'avais pas eu le loisir de me livrer à cette étude. Le salpêtre de Tacunga servait alors à fabriquer de la poudre destinée à un tout autre service que celui de l'église; et ceux qui la préparaient, comme ceux qui l'employaient, se préoccupaient assez peu de l'origine de son principal ingrédient; mais, récemment, j'ai été assez heureux pour me procurer deux échantillons de la terre de la nitrière par l'intermédiaire d'un élève sorti du laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers, M. Cassola, appelé par le gouvernement équatorien à la chaire de Chimie du collége de San-Vincente. Ces échantillons avaient été prélevés sur un grand nombre de points, à partir de la surface jusqu'à $0^m,1$ de profondeur, alors qu'il n'y avait plus d'efflorescences.

Le n° 1 représentait le sol de la pente du Calvario; le n° 2 provenait du bas des Tapias, murs de briques crues qui se nitrifient fortement. Les échantillons avaient été séchés au soleil avant d'être mis en flacon. Dans l'état où M. Cassola a remis les terres au Conservatoire, le n° 1 était d'un brun clair, le n° 2 d'un brun foncé.

Examinés à la loupe, les deux échantillons ont présenté les mêmes éléments : des grains arrondis de quartz transparent, de nombreux fragments de pierre ponce, les uns intacts, les autres altérés, ayant alors l'apparence, la consistance du kaolin; quelques lamelles de mica; des détritus végétaux, fibreux, bruns, plus ou moins modifiés, dont une partie ressemblait à de la tourbe; de rares cristaux de fer titané; de petits morceaux arrondis de trachytes; un peu d'argile jaunâtre. Ce mélange, doué d'une faible plasticité quand il était humide, offrait, en un mot, tous les caractères d'une terre végétale légère.

Des essais préliminaires ayant établi que ces terres renfermaient des substances organiques azotées, communiquant, comme les matières humiques, une couleur brune aux solutions alcalines, on en a dosé l'azote par la combus-

tion effectuée par l'oxyde de cuivre; et pour connaître celui qui était réellement engagé dans les substances organiques, il a suffi d'en retrancher l'azote appartenant à l'acide nitrique et à l'ammoniaque, déterminé par des recherches spéciales.

Les analyses exécutées dans mon laboratoire ont donné pour la composition des deux terres séchées au soleil :

	Terre du Calvario.	Terre des Tapias.
Azote engagé dans des substances organiques	0,243	9,213
Acide nitrique	0,975	0,618
Ammoniaque	0,010	0,004
Acide phosphorique	0,460	0,500
Chlore	0,395	0,475
Acide sulfurique	0,023	0,073
Acide carbonique	traces	traces
Potasse et soude	1,030	1,443
Chaux	1,256	1,904
Magnésie	0,875	0,675
Sesquioxyde de fer	2,450	0,450
Sable, débris de ponce, argile	83,195	84,448
Eau dosée	3,150	9,197
Substances organiques, azote déduit, et matières indéterminées (1)	5,938	
	100,000	100,000

Un décimètre cube de terre sèche de la nitrière a pesé 1200 grammes; d'après cette densité, le décimètre cube de la terre du Calvario contiendrait :

Ammoniaque, 0,12 gr	= 0,112 gr	d'azote.
Acide nitrique, 11,70	= 3,033	»
Azote des substances organiques	= 2,916	»
Azote total	6,061	»
Acide nitrique exprimé en nitrate de potasse.	21,89	

(1) Déterminées par différence.

Dans le décimètre cube de la terre des Tapias, on aurait :

Ammoniaque, 0gr,048	= 0gr,045	d'azote.
Acide nitrique, 7,42	= 1,924	»
Azote des substances organiques	= 2,769	»
Azote total	4,738	»
Acide nitrique exprimé en nitrate de potasse.	13,89	

L'azote entrant dans les substances humiques doit être considéré comme une sorte de réserve pouvant donner lieu soit à une production d'acide nitrique, soit à une production d'ammoniaque, c'est-à-dire passer de l'état stable à l'état instable ou assimilable par les plantes.

Telle est la teneur de la terre de Tacunga en principes déjà nitrifiés ou nitrifiables, après que l'on a ramassé le salpêtre effleuri : ce sont autant de matériaux qui apparaîtront bientôt si la pluie n'intervient pas. Jusqu'à quelle profondeur la nitrière en est-elle pourvue? C'est ce que l'on ignore; toutefois, en se bornant à considérer la composition assignée par les analyses sur une épaisseur de $0^{m},1$, on en tire cette conséquence qu'après que les sels effleuris ont été enlevés, un hectare de terrain renfermerait encore, à l'état latent, dans cette faible épaisseur de $0^{m},1$:

La terre du Calvario :

	kil.
En nitrates de différentes bases équivalant à nitrate de potasse	21890
En acide nitrique	11700
En ammoniaque toute formée	112
En azote de toute provenance	6061

La terre de las Tapias :

	kil.
Nitrates de différentes bases exprimés en nitrate de potasse	13890
Acide nitrique	7420
Ammoniaque toute formée	48
Azote de toute provenance	2769

Sans attacher trop d'importance à ces nombres, on est obligé d'admettre que la nitrière est dotée d'une bien grande somme d'éléments nitrifiés ou nitrifiables, et il faut nécessairement qu'il en soit ainsi pour fournir des quantités de salpêtre aussi considérables que celles que l'on en extrait incessamment.

Ces recherches révèlent une curieuse analogie entre la constitution du sol de la nitrière de Tacunga et celle des meilleurs terrains cultivés, et même celle du terreau, de tous les engrais le plus généralement efficace. De part et d'autre, l'analyse signale la présence de substances considérées avec raison comme de puissants agents de fertilité : l'acide nitrique, l'ammoniaque, des matières humiques azotées et transformables; enfin de l'acide phosphorique constituant des phosphates. En effet, dans 1 kilogramme de matière séchée à l'air, on a trouvé :

	Terre de la nitrière		Terreau des	Terre d'un
	Calvario.	Tapias.	maraîchers.	potager.
	gr	gr	gr	gr
Azote uni à des matières organiques..	2,43	2,13	10,50	2,59
Nitates exprimés en nitrate de potasse...	17,88	11,57	1,07	0,95
Ammoniaque......	0,10	0,04	0,12	0,02
Acide phosphorique..	4,60	5,00	12,80	3,12

La terre de la nitrière est bien plus riche en principes fertilisants que la terre toujours si fortement fumée d'un potager; et si, ce qu'explique son origine comme sa préparation, le terreau des jardiniers renferme plus de substances organiques azotées, il ne contient pas, à beaucoup près, autant de nitrates.

L'apparition spontanée du salpêtre dans une nitrière naturelle est donc due à un ensemble de circonstances parmi lesquelles figure en première ligue la fertilité du sol; si, dans certaines vallées, sur certains plateaux élevés des

Andes équatoriales, la nitrification n'est pas toujours assez intense pour donner lieu à une exploitation, la fécondité du sol se ressent néanmoins des causes qui la déterminent. Nulle part on ne voit de plus beaux champs de luzerne (*alfalfa*) que dans les environs de Tacunga. Les plantureux herbages de Puela, où l'on engraisse le gros bétail, ceux d'Angamarca couverts de troupeaux de la race ovine, sont encore placés sur ces terrains privilégiés. Plus au nord, c'est-à-dire presque sous la ligne équinoxiale, l'aspect de la contrée change singulièrement. Déjà, près de Santa-Rosa, la végétation est réduite à de rares aloès, à des agaves, à des cactus épineux disséminés dans le désert du Guachi. Plus loin, on entre dans la plaine aride de Tapia, base du Chimborazo. C'est cependant la continuation de l'esplanade de Tacunga que limitent deux ramifications des Andes, et dont l'altitude se maintient à 2800 et 3000 mètres. C'est le même terrain : du trachyte, de la ponce désagrégés comblant et nivelant les anfractuosités du sol volcanique si tourmenté de l'Équateur; mais l'humus manque et le salpêtre ne surgit plus.

Il y a, on le voit, dans cette localité, une connexité réelle entre la fertilité et la nitrification. Cela est évident pour la nitrière de Tacunga comme pour les champs salpêtrés de l'Espagne, d'où l'on retire du nitre ou du froment; comme pour les rives du Gange, qui produisent le salpêtre de houssage à côté des plus belles plantations de tabac, de maïs et d'indigo. De même que dans la terre labourée de nos régions septentrionales, l'acide nitrique est formé graduellement pendant la combustion lente, invisible, de la matière organique. En 1852, j'ai pu suivre jour par jour ce phénomène sur de la terre du potager du Liebfrauenberg (1).

(1) Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édition, t. II, p. 10.

Dans les nitrières naturelles, la formation du salpêtre est le plus ordinairement intermittente; la sécheresse la favorise quand elle ne pénètre pas trop avant dans le sol; une forte humidité lui est nuisible; une pluie abondante, persistante, déplace ou entraîne le salpêtre déjà formé. C'est ce qui arrive à Tacunga, où la saison pluvieuse (*invierno*) se prolonge depuis décembre jusqu'en mai; les pluies sont si fréquentes, pendant ce dernier mois, que son abondance justifie pleinement le dicton espagnol : « *En mayo hasta el sayo.* » Mais la saison sèche (*verano*) est souvent interrompue par les orages de l'équinoxe de septembre; la durée de la nitrification est donc, par le fait, assez restreinte à Tacunga; sans ces alternatives, elle serait continue. Le salpêtre, si l'on ne le récoltait pas, s'accumulerait à la surface du terrain, et si, au lieu des pluies persistantes de l'*invierno*, des pluies intermittentes du *verano*, il n'y avait d'autre humidité que celle provenant de la vapeur aqueuse contenue dans l'air, s'il n'y avait que des brouillards, de la rosée, les effets qui se manifesteraient sont faciles à prévoir. Les sels déliquescents seuls seraient absorbés; il ne resterait à la superficie et à quelque profondeur du sol que des sels ayant assez peu d'affinité pour l'eau, tels que les nitrates de potasse et de soude, les chlorures de sodium. A la suite des siècles, le salpêtre s'accumulerait en cristaux répandus dans le sable, dans l'argile, ou agglomérés de manière à constituer des bancs plus ou moins puissants; en un mot, le salpêtre, par cela seul qu'il aurait été préservé de l'action destructive ou dissolvante de l'eau, finirait par former un gisement important.

C'est vraisemblablement à des circonstances semblables à celles que je viens de supposer qu'est due l'accumulation de ces prodigieuses quantités de nitrate de soude exploitées aujourd'hui à Taracapa, après être restées intactes pendant des milliers d'années. On croit avoir remarqué qu'après un certain laps de temps le nitrate reparaît là où on l'avait

enlevé. Si le fait était bien constaté, il faudrait en conclure que l'action nitrifiante n'est pas anéantie, que les matériaux de la nitrification ne sont pas épuisés. Quoi qu'il en soit, la cause de la conservation du salpêtre du Pérou est incontestable : c'est l'absence des eaux météoriques qui, dans la plupart des nitrières, limite la production comme la conservation des nitrates. Dans la province de Taracapa, ainsi que dans le désert de Yatacama, il ne pleut jamais; la seule humidité qu'on y connaisse est la *garua*, brouillard assez dense pour cacher le disque du soleil et qui s'élève chaque jour pendant plusieurs mois, lorsque cesse le vent du sud, le grand dessiccateur de la côte péruvienne. Cette *garua*, sans jamais imbiber complétement la terre, l'humecte assez cependant pour la rendre productive sur plusieurs points du littoral, en suppléant à la pluie inconnue dans ces régions; la *garuà* peut mouiller un terrain salpêtré sans y introduire assez d'eau pour entraîner les sels solubles.

L'origine de l'acide nitrique dans les nitrières naturelles analogues à celle de Tacunga réside, j'en suis persuadé, dans la combustion lente des matières organiques azotées associées à l'humus, aux acides bruns des terres fertiles, origine bien différente de celle de l'acide nitrique engendré dans l'atmosphère, qui est aussi une immense nitrière, par le feu électrique, par l'action mystérieuse de l'ozone, déterminant l'un et l'autre la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène.

Je terminerai ce Mémoire par quelques extraits d'une lettre que m'a adressée M. Chabrier, Chef d'escadron d'artillerie en résidence à Constantine, sur les nitrières de l'Algérie. Dans la description des matériaux salpêtrés de Biskra, on lit « qu'on aperçoit au microscope des parcelles noires ou brunes que M. Millon, qui les a aperçues le premier, a reconnues être des produits humiques, auxquels il attribue, dans la nitrification, le rôle du combustible déterminant par entraînement l'oxydation de l'azote des matières orga-

niques. » C'est là une heureuse coïncidence avec ma manière de voir, car M. Millon ne connaissait pas plus les travaux auxquels je me suis livré pendant plusieurs années que je ne connaissais les siens.

Extrait de la lettre de M. le Chef d'escadron Chabrier, en date du 20 novembre 1863.

Le nitre exploité en Algérie, particulièrement dans les environs de Biskra, se trouve en quelque sorte enfoui dans des amas de terre qui ont tous pour origine d'anciens villages bâtis en briques crues. Ces villages, détruits ou abandonnés à des époques plus ou moins anciennes, forment par leurs débris accumulés ces monticules que l'on aperçoit de distance en distance dans les vastes plaines du Sahara. Pendant toute la durée de l'existence de ces villages, les maisons grossièrement construites s'écroulent successivement; les débris de la partie supérieure de chacune de ces constructions en ruine enfouissent les parties inférieures restées debout. Plus tard, d'autres bâtiments s'élèvent par-dessus les premiers, et le sol s'exhausse ainsi peu à peu. Les fouilles exécutées dans ces massifs abandonnés font invariablement découvrir des bases de murs groupés suivant le plan des îlots de maisons auxquels ils ont appartenu et dans lesquels l'habitation de l'homme et la stabulation, complément habituel dans la vie arabe, ont déposé les matières organiques qui alimentent plus tard la nitrification.

Ces matériaux salpêtrés conservent l'aspect des terres argileuses qui ont servi dans l'origine à leur confection; seulement ils présentent d'ordinaire une nuance un peu plus foncée, leur compacité est moins grande, et l'on y rencontrait facilement, en les examinant de près, la présence des matières salines dont ils sont imprégnés. La saveur âcre des chlorures qu'ils contiennent dissimule le plus souvent celle du nitre; vus au microscope, ils laissent

enlevé. Si le fait était bien constaté, il faudr…
que l'action nitrifiante n'est pas anéantie, …
de la nitrification ne sont pas épuisés. …
la cause de la conservation du salpêtr…
testable : c'est l'absence des eaux …
plupart des nitrières, limite la …
servation des nitrates. Dans la …
que dans le désert de Yatacar…
humidité qu'on y connais…
dense pour cacher le di…
jour pendant plusieurs …
le grand dessiccateur …
sans jamais imbiber …
cependant pour la … …ues, la
littoral, en supp… …our revenir au
la *garua* peut … …se soient écoulés. Dans
assez d'eau … …iskra, où la masse exploi-
L'origin… … et par cela même peu homogène,
analogue… … procédant comme je viens de le dire,
dans la … … parties dépourvues de nitre ; on pratique
associ… …chées à l'aide desquelles on découvre les murs
origi… …t l'on évite les terrains vagues restés en dehors
da… …itations.

La composition de ces matériaux hétérogènes ne me permet pas de présenter ici le tableau des analyses nombreuses qui en ont été faites ; malgré la concordance de la plupart d'entre elles pour chaque échantillon, les résultats varient tellement de l'un à l'autre pour une même provenance, qu'on ne saurait rien en conclure de précis. On pourrait tout au plus constater d'une manière assez générale que la quantité d'acide nitrique produit augmente avec la proportion de chaux qu'ils contiennent, et semble diminuer avec la quantité de magnésie. La teneur des matériaux salpêtrés en alcali influe aussi, comme on devait le

aière favorable sur la proportion de nitre
. renferment.

'rconstances caractéristiques de cette
'tions, on voit :

ours associé à des substances or-
a;

quels ces observations ont
oit avec un faible degré
osité;
ormés d'argile pos-
s matières orga-
'éments de l'a-

ux contiennent, quoique
très-inégaux, des substances
s propriétés communes, mais qui,
la même origine, n'ont pas non plus
a même composition.

ncontre encore en Algérie dans les grottes
x reçoivent un abri pendant l'hiver et qui
ois de refuge aux populations pendant la
e ces grottes est formé de matières organi-
dont les parcelles les plus ténues, soulevées
ents de leurs habitants et par l'agitation de
it dans les anfractuosités des rochers sous
ères humides et salines toujours imprégnées
e. A la longue, la nitrification pénètre à des
riables, mais toujours limitées à quelques
surfaces calcaires plus ou moins poreuses
es poussières se déposent. D'autres cavités
abord plus difficile ou d'une habitation
, donnent asile à des oiseaux dont les excré-
s produisent les mêmes effets. C'est sans
ises de ce genre, mais probablement plus

apercevoir, en assez grande quantité, des parcelles noires ou brunes.

En pratiquant des tranchées dans les amas de terre dont je viens de parler, on y rencontre souvent des couches de cendres charbonneuses, vestiges des foyers d'anciennes habitations, et surtout les produits de la décomposition lente des troncs de palmier qui en formaient la charpente, offrant habituellement, sous l'état d'une poussière brune très-fine, l'apparence du café maure ou du tabac d'Espagne. Cette poussière est en amas dans l'endroit même où a été enseveli le bois de palmier dont elle occupe la place. Les matières humiques proviennent de ces deux sources.

On se borne, dans la plupart des cas, à enlever à la pioche, sur une profondeur de 10 à 15 centimètres, la surface des monticules, en attendant, pour revenir au même endroit, que quelques jours se soient écoulés. Dans certaines localités, comme Biskra, où la masse exploitée est très-considérable et par cela même peu homogène, on s'exposerait, en procédant comme je viens de le dire, à tomber sur des parties dépourvues de nitre; on pratique alors des tranchées à l'aide desquelles on découvre les murs enfouis, et l'on évite les terrains vagues restés en dehors des habitations.

La composition de ces matériaux hétérogènes ne me permet pas de présenter ici le tableau des analyses nombreuses qui en ont été faites; malgré la concordance de la plupart d'entre elles pour chaque échantillon, les résultats varient tellement de l'un à l'autre pour une même provenance, qu'on ne saurait rien en conclure de précis. On pourrait tout au plus constater d'une manière assez générale que la quantité d'acide nitrique produit augmente avec la proportion de chaux qu'ils contiennent, et semble diminuer avec la quantité de magnésie. La teneur des matériaux salpêtrés en alcali influe aussi, comme on devait le

prévoir, d'une manière favorable sur la proportion de nitre que les matériaux renferment.

En résumant les circonstances caractéristiques de cette première série d'observations, on voit :

1° Que le nitre est toujours associé à des substances organiques azotées décomposées;

2° Que les matériaux sur lesquels ces observations ont porté sont tous, soit à l'état sec, soit avec un faible degré d'humidité, doués d'une certaine porosité;

3° Que tous sont en grande partie formés d'argile possédant la double propriété de retenir les matières organiques, azotées ou non, et d'agir sur les éléments de l'acide nitrique;

4° Que presque tous ces matériaux contiennent, quoique avec des degrés de diffusion très-inégaux, des substances noires douées de certaines propriétés communes, mais qui, n'ayant pas toutes la même origine, n'ont pas non plus probablement la même composition.

Le nitre se rencontre encore en Algérie dans les grottes où les troupeaux reçoivent un abri pendant l'hiver et qui servaient autrefois de refuge aux populations pendant la guerre. Le sol de ces grottes est formé de matières organiques desséchées dont les parcelles les plus ténues, soulevées par les mouvements de leurs habitants et par l'agitation de l'air, se déposent dans les anfractuosités des rochers sous forme de poussières humides et salines toujours imprégnées d'un peu de nitre. A la longue, la nitrification pénètre à des profondeurs variables, mais toujours limitées à quelques centimètres, les surfaces calcaires plus ou moins poreuses sur lesquelles ces poussières se déposent. D'autres cavités rocheuses, d'un abord plus difficile ou d'une habitation moins commode, donnent asile à des oiseaux dont les excréments desséchés produisent les mêmes effets. C'est sans doute à des causes de ce genre, mais probablement plus

favorables, qu'est due la production du nitre dans les grottes de l'île de Ceylan.

C'est ici la place de noter un fait isolé, mais qui présente un certain intérêt au point de vue de l'étude de la nitrification.

Au sud de Constantine, sur le revers opposé du ravin profond qui entoure la ville, s'élève Mansourah, haute colline formée de marnes schisteuses que surmonte une couche épaisse de travertin poreux, sur le pourtour de laquelle sont creusées des grottes de profondeurs très-inégales, les unes orientées au nord, les autres vers l'est et le sud-est. Les parois de l'une de ces dernières sont constamment tapissées d'une mince croûte saline ayant pour composition moyenne :

Nitrate de potasse..............	86,00
Nitrate de chaux et de magnésie..	3,00
Chlorure de sodium............	6,00
Eau.........................	3,50
Matières solides et extractives	1,50
Total.......	100,00

Lorsque cette couche saline a été enlevée, on la voit se reproduire au bout de quelques semaines, surtout dans les saisons tempérées.

Pendant les pluies d'hiver, au moment de la fonte des neiges, le plafond de cette grotte, dont l'extrados est en partie découvert, laisse suinter de l'eau ; le nitre qui en tapissait la voûte est dissous et entraîné sur les surfaces inférieures où il reparaît en efflorescences.

J'ai dit qu'une partie de l'extrados de cette voûte naturelle est à découvert ; j'ajouterai que la partie postérieure est abritée par un encorbellement qui forme, au-dessus et un peu en arrière de la grotte que je viens de décrire, une sorte d'étage supérieur fréquenté quelquefois en hiver par les troupeaux, à cause de l'horizontalité du sol. Il est fort

probable que la nitrification des parois de la grotte inférieure est due à la filtration lente des liquides, qui entraînent à travers les masses poreuses dans lesquelles la grotte est creusée les substances organiques azotées déposées à l'étage supérieur.

REMARQUES SUR UNE ASSERTION DE M. GAUGAIN;

PAR M. RIESS.

Il est bien à regretter que M. Gaugain, qui sait si bien l'allemand (il a traduit le célèbre ouvrage de Ohm), ne consulte pas les Mémoires écrits en allemand. Il paraît qu'il ne connaît mes objections contre l'électricité dissimulée que par un extrait français, et mes objections contre la théorie de Faraday sur l'influence que par une traduction française. De là vient le passage inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, t. VI, p. 41) :

« Cette interprétation fait complétement disparaître
» l'objection que M. Riess croyait pouvoir tirer de cette
» expérience contre la nouvelle théorie de l'induction
» statique. »

Si M. Gaugain avait voulu consulter les *Annales de Poggendorff*, t. XCVII, il aurait vu que l'expérience mentionnée est « sans connexion essentielle » (p. 434) (1) avec mes objections, et, outre cela, que le contact glissant n'est pas nécessaire pour faire l'expérience (p. 436, remarque).

(1) « *Ohne wesentliche Verbindung.* »

IODURE DE POTASSIUM;

PAR M. PAYEN.

Au moment où je m'occupais, l'année dernière, de préparer l'iodure de potassium pur, en vue de le comparer avec les produits commerciaux livrés sous ce nom (1), j'eus plusieurs fois l'occasion de remarquer que les solutions de cet iodure, lorsqu'elles sont légèrement acides, éprouvent une décomposition partielle pendant l'évaporation, laissant libre alors une partie de l'iode, qui les colore en jaune. En signalant ce fait, j'ai recommandé la précaution d'agir sur des solutions parfaitement neutres et à l'abri du contact de l'air.

Afin de mettre en évidence la cause complexe de cette décomposition, plusieurs expériences ont été entreprises; j'en citerai seulement quelques-unes qui me semblent concluantes.

1° Dans une solution saturée à froid d'iodure de potassium pur, on ajouta 0,005 d'acide acétique cristallisable; la moitié de cette solution, introduite dans un flacon rempli et clos, demeura exempte d'altération visible; l'autre moitié, concentrée au contact de l'air, prit une teinte jaune-orangé, graduellement plus intense; elle contenait alors de l'acétate de potasse, de l'iodure de potassium et de l'iode libre.

2° Une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium pur reçut 0,005 d'acide azotique; la moitié du liquide fut introduite dans un tube entièrement rempli et clos; l'autre moitié ayant été mise dans un tube qui renfermait en outre de l'air aux 0,9 de sa capacité, les deux tubes clos furent

(1) *Voyez* les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, septembre 1865, et le 2e fascicule du tome VI des *Annales du Conservatoire impérial des Arts et Métiers*, p. 241, 244 et 249.

maintenus durant cinq heures dans le même bain-marie à la température de 45 à 50 degrés. Bientôt la solution que contenait le tube rempli d'air aux 0,9 prit une teinte jaunâtre virant peu à peu au jaune orangé de plus en plus intense, accusant ainsi la présence de l'iode graduellement mis en liberté ; tandis que dans l'autre tube, renfermant une partie de la même solution à l'abri du contact de l'air, le liquide demeuré incolore ne manifestait aucun signe d'altération.

3° Les mêmes expériences, répétées en faisant usage d'acide oxalique en doses aussi faibles, ne communiquant guère au liquide que le caractère d'acidité auquel on s'arrête dans les essais alcalimétriques, eurent de semblables résultats.

4° Enfin, toutes ces expériences, reproduites à froid (de + 15 à 20 degrés), manifestèrent plus lentement les mêmes phénomènes, c'est-à-dire que les mêmes doses des acides acétique, azotique, oxalique, ayant été ajoutées à la solution saturée d'iodure de potassium pur, chacun des liquides fut séparé en deux parts : l'une d'elles remplissant un flacon et se trouvant exempte du contact de l'air, l'autre étant versée dans un flacon dont elle occupait seulement 0,1 de la capacité totale, restant ainsi en contact avec 9 fois son volume d'air confiné. Au bout de douze à dix-huit heures, les solutions demeurées en contact avec l'air avaient acquis une teinte orangée qui devint graduellement plus intense, signalant la présence de l'iode libre, tandis que dans les flacons complétement remplis avec chacune des solutions, et hermétiquement clos, ces solutions restèrent incolores pendant plus de huit jours (1).

(1) On peut donner de ces remarquables phénomènes une élégante démonstration en faisant, il est vrai, intervenir les granules amylacés : 1 gramme de ceux-ci délayé dans 25 centimètres cubes de la solution saturée d'iodure de potassium pur, légèrement acidulée, produisant en quelques instants un magma qui rendit le liquide immobile dans un tube aux 0,9 rempli d'air,

De ces faits on est en droit de conclure que les acides acétique, azotique, oxalique, et très-probablement beaucoup d'autres, à la dose de 0,005, ne décomposent pas l'iodure de potassium pur en solution aqueuse saturée, lorsque le liquide est à l'abri du contact de l'air, au point de dégager l'iode, même au bout de plusieurs jours; que les mêmes solutions, en présence de l'air atmosphérique, sous la double influence de l'oxygène tendant à oxyder le potassium et d'un acide qui exerce son affinité pour la potasse, l'iode en partie devient libre; qu'ainsi s'effectue la décomposition partielle de l'iodure de potassium pur à l'aide des doses minimes de divers acides, dans les circonstances précitées (1).

En consultant les annales de la science on s'étonnerait qu'il fût resté jusqu'à ce jour quelques notions importantes à acquérir relativement aux propriétés de l'iodure de potassium et aux changements que ce composé peut si facilement subir, si l'on ne voyait combien il a fallu de soins attentifs pour déterminer les conditions variables de ces délicates réactions.

Depuis l'époque mémorable (1811) où Courtois découvrit l'iode, et Gay-Lussac en fit une étude classique, assignant à ce corps la plupart de ses propriétés distinctives et marquant sa place auprès du chlore (avant que le brome découvert par M. Balard vînt s'interposer entre eux), tous les chimistes ont eu l'occasion d'examiner et d'utiliser pour une foule de travaux l'iode ainsi que ses combinaisons. Cependant on ignorait encore plusieurs réactions in-

---

on vit bientôt, sous les influences multiples de l'oxygène, de l'acide, de l'iode et de la substance amylacée, celle-ci, en présence de l'iode devenu libre, à la superficie, se colorer en violet, et la nuance se propager si lentement, à mesure que les réactions elles-mêmes pénétrèrent plus avant, qu'au bout de trois mois le mélange au fond du tube est demeuré incolore et translucide.

(1) Si l'on représentait le composé salin dissous comme étant de l'iodhydrate de potasse, on pourrait admettre que l'acide ajouté en faible dose s'unit à la potasse et dégage de l'acide iodhydrique; celui-ci, en vertu de son instabilité en présence de l'oxygène de l'air, laisse former de l'eau, et l'iode devenu libre apparaît aussitôt.

téressantes de l'iodure alcalin et du bromure de potassium, qu'une Note précédente et celle-ci ont eu pour but de faire connaître et qui doivent désormais entrer dans l'histoire de ces précieux réactifs de la Chimie pure et appliquée.

Ces faits nouveaux ont d'ailleurs un intérêt particulier en ce qu'ils dévoilent les causes d'opinions divergentes émises par plusieurs savants chimistes qui attribuaient ou refusaient aux acides très-affaiblis le pouvoir de décomposer à froid, soit instantanément, soit d'une manière lente, l'iodure de potassium en produisant une coloration jaune : on voit clairement aujourd'hui que le premier cas se réalise toutes les fois que l'iodure incolore contient néanmoins de l'iode en excès, ce qui peut arriver en présence du carbonate alcalin; le deuxième exemple se manifeste lorsque la solution d'iodure de potassium pur est à la fois en contact avec un acide, en dose même très-faible, et avec l'air atmosphérique; tandis que si la solution acidulée d'iodure de potassium pur est à l'abri de l'air ou de l'oxygène, l'iode n'étant pas mis en liberté, la coloration jaune n'apparaît pas (1).

NOTE SUR LA RÉACTION DU CARBONATE DE SOUDE SUR LE SULFURE FERREUX A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE;

PAR M. KOPP.

Le Mémoire de M. Maumené, sur l'origine des eaux minérales des Pyrénées et l'existence d'un sulfure double

(1) Sans doute il n'y a pas ici, sans air ou oxygène, décomposition de l'iodure de potassium au point de rendre l'iode libre et d'en manifester la présence par la coloration jaune que plusieurs auteurs ont considérée comme étant caractéristique de cette décomposition; mais il n'est pas encore absolument démontré, par l'absence seule de coloration, que les acides n'ont pu déterminer simultanément la formation d'un sel de potasse et de l'acide iodhydrique, tous les deux incolores.

de fer et de sodium (*Comptes rendus*, t. LXI, 13 novembre 1865, p. 846), peut donner quelque intérêt à cette réaction, que nous extrayons d'une série d'expériences entreprises dans le but d'étudier la théorie de la fabrication de la soude artificielle.

Dans une cornue en grès vernissé on a calciné un mélange de :

Carbonate de soude anhydre et pur........	66gr,50
Protosulfure de fer (FeS) fondu et pulvérisé.	55gr,00
	121gr,50

Il se dégage 10lit,722 d'acide carbonique et 3lit,883 d'oxyde de carbone, représentant, à 16 degrés centigrades, un poids de 24gr,71. La pesée de la cornue avant et après l'expérience avait indiqué une perte de 26gr,082. Le calcul et l'expérience démontrent que l'acide carbonique du carbonate de soude avait été chassé presque entièrement, et qu'un quart environ de ce gaz avait été réduit par le fer à l'état d'oxyde deca rbone.

La matière calcinée restant dans la cornue (cette dernière ayant été très-fortement attaquée), soumise à l'analyse, donne les résultats suivants :

Soude extraite par saturation au moyen d'acide sulfurique..........................	26,56	p. 100
Soude extraite à l'état de sulfate du résidu grillé.............................	8,79	»
Chaux (provenant de la substance de la cornue).	2,24	»
Fer (dosé par l'hypermanganate de potasse)..	33,04	»
Soufre (dosé à l'état de sulfate de baryte)....	18,63	»
Silice (provenant de la substance de la cornue).	7,44	»
Alumine (proven. de la substance de la cornue).	2,40	»
Perte (oxygène en combinaison avec le fer)..	0,90	»
	100,00	

Le produit calciné de la cornue se présente sous forme

d'un culot bien fondu, de texture grenue et homogène, cassant et adhérant fortement aux parois. La cassure fraîche est d'une couleur vert-noirâtre, mais la matière devient très-rapidement noire à l'air, en absorbant de l'humidité, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Il suffit de l'exposer à l'haleine des poumons pour la voir changer de couleur presque instantanément. La saveur est d'abord très-caustique, comme celle de l'hydrate sodique, puis hépatique. Mise en contact avec l'eau, la matière fournit immédiatement une solution brun-noirâtre foncé, trouble et très-caustique; à la surface, là où il est en contact avec l'air, le liquide prend rapidement une teinte vert foncé, analogue à celle du manganate potassique.

La matière, abandonnée à l'air, se délite en augmentant beaucoup de volume, et l'on en extrait ensuite des hydrate, carbonate et hyposulfite sodique.

En saturant la matière délayée dans l'eau par de l'acide sulfurique titré, jusqu'à ce qu'il y ait des traces de fer en solution, et lavant le résidu insoluble avec de l'eau aiguisée de $\frac{1}{1000}$ d'acide sulfurique, on n'obtient que les deux tiers de la soude à l'état de sulfate.

Le dernier tiers reste en combinaison avec du sulfure ferreux à l'état insoluble, et peut en être extrait par l'eau à l'état de sulfate sodique, en grillant le résidu à l'air, opération qui transforme en même temps le fer à l'état d'oxyde ferrique avec dégagement d'acide sulfureux.

La manière de concevoir l'opération qui paraît la plus acceptable est la suivante :

Il y a d'abord double décomposition avec formation de sulfure de sodium et de carbonate ferreux,

$$CO^2, NaO + SFe = SNa + CO^2FeO.$$

Le carbonate ferreux se décompose ensuite en acide carbonique et oxyde ferreux, et ce dernier, par sa tendance à passer à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, réduit une

partie de l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone.

Enfin, et surtout sous l'influence de l'eau, une partie du sulfure sodique réagit de nouveau sur les oxydes ferreux et ferroso-ferrique, avec production de sulfure double de fer et de sodium [$2FeS + NaS$] et de soude caustique.

AMIDON, DEXTRINE ET TISSUS LIGNEUX;

PAR M. PAYEN.

Dans un Mémoire sur la dextrine (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1865), M. Musculus annonce que cette substance, obtenue par l'acide sulfurique, la fermentation et plusieurs précipitations au moyen de l'alcool anhydre, n'est pas saccharifiée par la diastase. Ce résultat ne serait pas en opposition avec ceux que j'ai observés, car je n'ai jamais opéré dans ces conditions qui s'éloignent beaucoup de la pratique des distillateurs, il n'en aurait pas moins de l'intérêt, et je me propose de le vérifier, en faisant toutefois usage de diastase plus énergique préparée en saison convenable, après avoir d'abord examiné si la dextrine obtenue par la méthode précitée est un principe immédiat incolore et pur; si elle ne retient pas de l'acide sulfurique capable d'entraver l'action de la diastase, enfin si elle n'aurait subi aucune altération dénaturant ses propriétés normales ou la constituant dans un état allotropique.

Au surplus, l'auteur persistant à dire que la substance amylacée est décomposée par la diastase en glucose et dextrine, suivant le rapport de 1 de la première pour 2 de la seconde, je vais démontrer, en décrivant les expériences les plus concluantes à cet égard, qu'il n'en saurait être ainsi; j'indiquerai les précautions à prendre pour obtenir la diastase douée d'un pouvoir très-énergique sur la fécule.

De nouveaux faits montreront qu'il n'est pas admissible que « *dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, où l'on produit le sucre avec l'orge germée, il y ait une perte inévitable des deux tiers.* » (*Comptes rendus*, t. L, p. 787.)

Je prouverai, sans peine, qu'en opérant dans des conditions favorables, soit en grand, soit dans le laboratoire, il suffit, pour saccharifier la fécule par l'acide sulfurique au point où on le veut (entre les limites de 0,42 à 0,83 et 0,95 de glucose), suivant le produit, à obtenir, de 0,7 pour 100 à 3 centièmes, au lieu de 100, c'est-à-dire de 142 fois à 33 fois moins que la dose employée dans l'expérience décrite p. 786 du même volume.

Je ferai voir que « *dans la fabrication de la glucose, la grande quantité de dextrine mélangée avec le sucre*, loin qu'elle *cause un grand préjudice aux consommateurs* » (p. 787, même volume), y est laissée à dessein par les manufacturiers habiles qui livrent aux consommateurs des sirops, soit incristallisables, soit plus sucrés, soit même des masses cristallines contenant, d'après les exigences des applications spéciales, depuis 42 jusqu'à 95 et même 98 centièmes de glucose pour 100 du produit desséché.

A ces faits concernant la fécule, j'ajouterai l'indication des résultats obtenus manufacturièrement à l'aide d'une saccharification partielle de la cellulose des tissus ligneux, suivant une méthode légèrement modifiée indiquée d'abord par M. Pelouze.

Enfin je signalerai la présence inaperçue jusqu'alors, en France du moins, des granules d'amidon dans les tissus d'un grand nombre d'arbres et d'arbustes et jusque dans leurs fibres ligneuses, enfin une réaction nouvelle de l'acide chlorhydrique sur ces fibres.

Mais d'abord, je tiens à le rappeler ici, dans les expériences exécutées avec M. Billequin, ne voulant pas me borner à saccharifier la dextrine commerciale (*gomme-*

line), qui contient elle-même de la glucose, dont nous avons tenu compte, plus de la substance amylacée incomplétement transformée (dont j'ai depuis bien longtemps indiqué le moyen d'apprécier à l'aide de l'iode les états successifs, par les colorations bleues, violettes et rouges, *Recueil des Savants étrangers*, t. VIII, p. 269, 304 et 306, et *Précis de Chimie industrielle*). Cette dextrine produisit sous la réaction de la diastase 0,20 de glucose. Nous avons opéré en outre sur la dextrine obtenue par la diastase, jusqu'à disparition de la substance amylacée, puis débarrassée de glucose par la fermentation alcoolique : cette seconde dextrine nous a donné 0,268 de glucose, c'est-à-dire 24 pour 100 de plus que la première (*Annales de Chimie et de Physique*, mars 1865, p. 287, 288).

Afin de mieux démontrer qu'on ne doit pas admettre la proposition fondamentale assignant à la substance amylacée un dédoublement par la diastase en dextrine et glucose suivant le rapport de 2 à 1 (1), je rappellerai les résultats numériques de vingt opérations, la plupart fractionnées en deux phases, et ayant toutes donné une saccharification progressive en prolongeant la durée de la température favorable à la réaction de la diastase : suivant le mode d'opérer et la durée de la réaction, on a successivement obtenu des produits saccharifiés contenant, desséchés, en centièmes, les quantités ci-après de glucose : 17 ; 20,97 ; 25,83 ; 26,03 ; 38,25 ; 41 ; 41,96 ; 42,63 ; 43,17 ; 43,36 ; 44,88 ; 47,86 ; 36,9 ; 43,22 ; 43,60 ; 49,9 ; 47,12 ; 51,95 ; 52,71 (2).

Il est assez remarquable que pas une de ces opérations

(1) Dans son premier Mémoire, p. 786 du tome L des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, l'auteur ajoutait : « Ces proportions se maintiennent » dans toutes les circonstances, que la réaction de la diastase soit à peine » commencée ou qu'elle soit terminée. »

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1865, p. 287 à 291, et avec les détails d'expérimentation, *Annales du Conservatoire*, t. III, p. 614 à 625.

n'ait offert le rapport de 33 à 66, non sans doute que cela ne puisse arriver fortuitement, mais pas d'une manière constante : « *que la réaction de la diastase soit à peine commencée ou qu'elle soit tout à fait terminée.* »

Afin que chacun puisse être facilement juge de cette importante question, je donnerai la description détaillée de deux de ces opérations seulement : la première, qui durant ses trois phases a produit les proportions les plus faibles de glucose, et la dernière, qui donna les plus fortes proportions ; ce n'est pas que j'espère que même des expérimentateurs habiles puissent obtenir précisément les mêmes nombres, tant les réactions sont variables avec les moindres changements dans le mode d'opérer, mais les différences étant sans doute du même ordre, les variations entre les minima et les maxima démontreront, *à fortiori*, que la réaction commençante ou terminée de la diastase sur l'amidon, loin d'être constante dans ses résultats au point de présenter un dédoublement exact, est, au contraire, variable suivant le mode d'opérer, entre des limites fort étendues et que l'on parviendra probablement à étendre encore.

Première expérience. — 100 grammes de fécule et 15 grammes de malt en poudre délayés à froid dans 1000 centimètres cubes d'eau : on chauffe au bain-marie, en agitant, jusqu'à la température de 70 degrés, que l'on soutient pendant toute l'opération ; au bout de vingt minutes, la liquéfaction paraissant complète et une goutte du liquide donnant avec l'iode une coloration violette, un échantillon fut décanté au siphon : il contenait, sur $9^{gr},05$ de matière sèche (d'après l'essai au réactif cupro-potassique), $1^{gr},62$ de glucose, ou, en centièmes : glucose 17,9, plus dextrine 82,1. Huit minutes après, un deuxième échantillon du liquide sucré, dont une goutte donnait par l'iode une teinte vineuse, contenait, pour $8^{gr},914$ de substance sèche, $1^{gr},87$ de glucose, c'est-à-dire en centièmes : 20,97 de glucose et 79,03 de dextrine ; au bout de cinquante minutes, l'iode ne pro-

duisant plus de coloration vineuse ni rougeâtre, un troisième échantillon laissa après l'évaporation un résidu sec de $11^{gr},43$ qui contenait 2,953 de glucose, ou en centièmes : glucose 25,83, plus dextrine 74,17. Au bout d'une heure et demie, le liquide, toujours maintenu à la température de + 70 degrés, donna pour $11^{gr},6$ de résidu sec $3^{gr},02$ de glucose, ou pour 100 : glucose 26,03, plus dextrine 73,97. Ainsi donc, loin d'être constante, la saccharification avait suivi une progression continue : 17,90; 20,97; 25,83; 26,03 (1).

Voici maintenant le mode d'opérer suivant lequel on obtint le maximum de glucose en employant les mêmes substances, malt et fécule. On fit un empois avec 10 grammes de fécule dans 400 parties d'eau; le mélange étant refroidi à + 40 degrés, on y délaya rapidement 2 grammes de malt en poudre, et la température fut maintenue à 40 degrés pendant quatre heures; le produit sec de la solution sucrée contenait alors : glucose 0,5271 et dextrine 0,4729 (2).

Tous les expérimentateurs qui voudront bien répéter ces faciles essais se convaincront que dans le premier cas la réaction de la diastase, au moment où elle commence, ne donne pas autant de glucose que lorsqu'elle est terminée; qu'alors même, bien que l'iode n'accuse plus l'existence de la matière amylacée graduellement transformée, la proportion de glucose n'atteint pas celle que l'on peut directement obtenir en agissant sur la fécule plus hydratée, puis ramenée à une moindre température au moment où l'on ajoute le

(1) A chacune des quatre phases de la saccharification on porta rapidement à la température de l'ébullition la portion de liquide prélevée, afin de paralyser l'action de la diastase pendant l'évaporation à siccité.

(2) Si l'on essayait de modifier dans le même sens, c'est-à-dire en augmentant la dose d'eau et en employant de l'orge parfaitement germée, on parviendrait probablement à accroître encore la proportion de glucose directement obtenue.

malt ; qu'enfin entre ces limites d'hydratations et de températures, il se produit des proportions intermédiaires, diverses, de substance sucrée et de dextrine. Ces variations considérables ne permettent d'admettre ni la constance du rapport de 1 à 2 entre la production de glucose et de dextrine par la diastase, agissant en toute circonstance sur la substance amylacée, ni le dédoublement qu'on avait signalé précisément comme une conséquence nécessaire de cette saccharification supposée constante.

Extraction de la diastase.

M. Musculus n'a pu obtenir la diastase douée de l'énergie qu'on lui attribue : cela n'est pas étonnant, car le traitement des organismes qui renferment ce principe actif, facilement altérable, exige des soins très-attentifs ; il ne sera donc pas inutile de rappeler les conditions de succès de cette opération délicate.

On doit autant que possible faire usage d'orge de la dernière récolte, d'une même variété, soumise à une germination régulière ; éviter le développement des *moisissures* qui ne manqueraient pas d'envahir les grains détériorés ou privés de la faculté de germer. Lorsque la germination est parvenue au point convenable, c'est-à-dire que sur presque tous les *grains* la gemmule vient d'acquérir sous le péricarpe une longueur égale à celle du fruit, il faut se hâter d'effectuer rapidement la dessiccation à l'aide d'un courant d'air dont la température ne dépasse 50 degrés dans aucune de ses parties ; dès que les radicelles sont desséchées au point d'être toutes friables, on les élimine après avoir séparé les grains qui n'ont pas manifesté les signes de la germination. L'orge germée ainsi obtenue est réduite en poudre grossière, puis macérée, pendant une ou deux heures, dans environ deux fois son volume d'eau à 30 degrés ; on doit alors extraire promptement du mélange la so-

lution aqueuse limpide par la pression et la filtration sur un filtre lavé et encore mouillé.

Le liquide obtenu est chauffé à une température d'environ 70 degrés dans un bain-marie d'eau, dont la température est maintenue à 75 degrés au plus. Dès que les substances *albumineuses* sont suffisamment coagulées, on filtre avec les mêmes soins que la première fois. La solution limpide est immédiatement soumise au traitement ci-après (1). On y verse de l'alcool en agitant, afin d'éviter qu'il ne se trouve en excès successivement dans les parties où il tombe, car, ainsi que j'ai pu le constater et comme le dit M. Musculus, l'excès d'alcool peut paralyser l'énergie de la diastase; par cette raison, on doit s'abstenir de faire usage d'alcool anhydre. En tout cas, une seule précipitation peut suffire. La diastase précipitée est recueillie sur un filtre, on l'enlève encore humide pour l'étendre aussitôt sur une lame de verre ou de porcelaine et la dessécher rapidement à basse température dans le vide ou par un courant d'air; enfin on la pulvérise.

Quant à la possibilité d'obtenir la diastase assez énergique pour fluidifier et transformer en dextrine et glucose 2000 fois son poids de fécule amylacée, ce fait que nous avions annoncé a été mis hors de doute par les Commissaires de l'Académie des Sciences, MM. Dumas et Robiquet : ils ont dosé eux-mêmes les deux substances, pesé très-exactement 1 centigramme de diastase pulvérulente et 20 grammes de fécule qui furent délayés dans 200 centimètres cubes d'eau, puis chauffés au bain-marie en agitant sans cesse, jusqu'à la température de 75 degrés centésimaux. La dissolution s'effectua complétement sans qu'il y eût un seul in-

(1) C'est à l'aide d'un traitement analogue, employé depuis notre première publication, que l'on est parvenu à extraire plusieurs principes doués de propriétés diastasiques spéciales, notamment la synaptase, la gastérase ou pepsine, et la pectase (si ce n'est que cette dernière peut agir après avoir été rendue insoluble par la précipitation au moyen de l'alcool. Frémy).

stant formation d'empois; au bout de trois heures une goutte du liquide ne donnait plus la moindre coloration violette ni rougeâtre par l'iode. Une expérience comparative faite simultanément avec les mêmes doses de fécule et d'eau, en opérant dans les mêmes conditions, mais en substituant à la diastase 1 gramme d'une solution de gluten dans l'acide acétique (1), ne produisit autre chose que de l'empois très-consistant.

Il fut dès lors bien démontré que la diastase peut faire dissoudre et transformer 2000 fois son poids de substance amylacée.

Sans doute ce n'est pas là encore la limite de son pouvoir, car on ne saurait admettre que ce principe actif eût été obtenu absolument pur et exempt de toute altération. D'ailleurs les conditions de l'expérience ci-dessus ne sont pas les plus favorables à la liquéfaction plus prompte ni à la saccharification plus avancée que l'on obtient en opérant, comme nous l'avons dit ci-dessus (p. 386), avec plus d'eau et sur un empois refroidi à + 40 degrés, conditions qui, elles-mêmes, ne sont pas encore sans doute les plus favorables possible à la plus complète réaction de la diastase.

Résultats pratiques de la saccharification par le malt et de la distillation des grains.

Si les distillateurs de grains éprouvaient, comme on l'a dit, une perte inévitable des deux tiers de la substance amylacée, voici quelles seraient les conséquences de ce fait : l'orge contient à l'état normal, d'après M. Boussingault, pour 100 parties, amidon + dextrine, 63,7. On n'utiliserait à la production de la glucose et de l'alcool que le tiers ou 21,23, dont il faudrait encore déduire, au moins, 0,06 inévitablement appliqués à la formation des produits

(1) Ce liquide avait été signalé par deux expérimentateurs comme étant à peu près équivalent à la diastase de l'orge germée.

accessoires (glycérine, acide succinique, excès d'acide carbonique, cellulose et autres substances fixées sur la levûre), d'après M. Pasteur, outre l'alcool amylique dont la production paraît également constante, ce qui réduirait à 21 — 1,27 ou 19,9 au plus la portion utilisée pour produire l'alcool. D'autres pertes inévitables : les quantités de substance amylacée, de glucose et de dextrine restées dans la drèche et les vinasses, les acides acétique et lactique engendrés durant la fermentation, la vapeur alcoolique échappée dans les transvasements et par les joints des appareils, amoindriraient encore le produit net de 0,05 à 0,10.

Si nous appliquions le même calcul au seigle qui renferme, suivant M. Boussingault, pour 100 parties, amidon + dextrine 67,5, nous trouverions que la quantité alcoolisable, toujours suivant la même hypothèse, correspondrait tout au plus à 21,15 pour 100 de grains employés; encore devrions-nous déduire dans les deux cas la dextrine normale (d'après la théorie qui la présente comme inerte pour la saccharification et la production de l'alcool). Or, sans même effectuer cette déduction, nous trouvons, en nous basant sur les formules admises :

$$C^{12}H^{10}O^{10}\text{, amidon et dextrine, } = 2025,$$

et

$$C^{12}H^{12}O^{12}\text{, glucose sèche, } = 2250,$$

représentant

$$(\text{alcool anhydre } C^8H^{12}O^4 = 1150 + 4CO^2 = 1100),$$

que les 19,96 ou les 21,15 (amidon + dextrine) dans 100 d'orge ou de seigle équivaudraient, en poids, à 11,31 ou 11,99 d'alcool, outre l'acide carbonique. Voyons donc ce que l'on obtient d'alcool en réalité par la saccharification des grains au moyen de la diastase, de la fermentation et de la distillation dans les grandes distilleries.

Nous emprunterons le premier exemple aux données nu-

mériques recueillies à Londres par M. Levat, ingénieur de l'École Centrale, dans une usine où la fermentation des moûts soutirés occupe des cuves ayant chacune 180000 litres de capacité; la distillation s'y effectue à l'aide d'un appareil qui donne en vingt heures 45400 litres d'alcool à 58 degrés centésimaux (*esprit London-proof*). Le rendement correspond à 28 litres d'alcool à 100 degrés centésimaux ou $22^{kil},25$ (la densité de l'alcool étant, à $+15°,1$, de 0,7947) pour 100 parties d'un mélange de malt 10, orge 80 et avoine 10 (1). Ce mélange contient au plus 63 d'amidon et dextrine. Ainsi donc, malgré les pertes inévitables dans le cours de ces vastes opérations et les quantités de matières dérivées de l'amidon engagées dans les résidus qu'on utilise pour nourrir les animaux, on recueille sensiblement le double de la proportion supposée maximum, dans l'hypothèse précitée d'une production fixe de 1 de glucose pour 2 de dextrine; encore ne tenons-nous pas compte des 2 équivalents d'eau que la glucose renferme de plus que la fécule, ce qui eût encore réduit de 0,1 environ le rendement hypothétique.

Nous allons voir que l'hypothèse du dédoublement de l'amidon suivant le rapport indiqué ne s'accorde pas mieux avec les résultats communément obtenus dans les distilleries belges : voici, à cet égard, les documents que l'on trouve dans l'excellent *Traité de la fabrication des bières et de la distillation*, par M. Lacambre, ingénieur spécial pour ces importantes industries (t. II, p. 350, 2e édition, 1856) : « Tandis que la plupart des distilleries agricoles n'obtenaient que 44 à 46 litres de genièvre à 50 centièmes par 100 kilogrammes de grains (2), la majorité des grands distillateurs, qui n'avaient pas trop d'intérêt à hâter leurs

---

(1) *Voyez* le *Traité complet de la distillation*, 1858, 3e édit., p. 295 à 299, et 4e édit., 1861, p. 330 à 342.

(2) Ce faible rendement représenterait encore moitié plus que le produit supposé maximum d'après la théorie du dédoublement.

opérations (en vue de récupérer les droits d'octroi), en retiraient communément 54 à 56 litres. » Ce dernier produit, équivalent à 28 litres d'alcool à 100 degrés, se trouve, comme on peut le voir, égal à celui que M. Levat a constaté dans les distilleries anglaises : il est double du rendement supposé maximum d'après la théorie du dédoublement suivant le rapport de 1 de glucose pour 2 de dextrine, et de l'inertie de la diastase sur celle-ci.

Dans le même ouvrage, M. Lacambre, après avoir indiqué la marche générale adoptée en Hollande pour fabriquer la levûre (si estimée qui s'expédie en Belgique, en France et en Allemagne), conclut en disant, p. 361 : « Par ce procédé généralement usité en Hollande, on obtient ordinairement 52 à 54 litres de genièvre par 100 kilogrammes de farine employée. » Ici encore il est facile de voir qu'au lieu de perdre les deux tiers de la substance amylacée contenue dans le grain moulu, on en utilise, au contraire, les deux tiers, le surplus restant engagé en partie dans les résidus et étant en partie représenté par les déperditions habituelles dont nous avons plus haut signalé les causes.

On lit enfin, p. 408 du même Traité : « Au moyen des appareils macérateurs à double enveloppe (1)..., on peut obtenir jusqu'à 60 litres d'eau-de-vie à 49 degrés par 100 kilogrammes de grains de bonne qualité. »

Si l'on tenait compte des quantités d'amidon, de dextrine et de glucose engagées dans les résidus des grandes distilleries, et qui concourent avec les matières azotées, grasses et salines à rendre ces résidus nutritifs pour les animaux des fermes, on verrait que la substance amylacée, plus la portion de ses dérivés disparue après la fermentation, équivalent sensiblement aux quantités d'alcool produit : tel fut en effet le résultat pratique constaté par M. Dubrunfaut

---

(1) Dans lesquels la saccharification par la diastase est plus avancée et la fermentation plus complète.

dans des préparations de malt, macérations et distillations bien dirigées (1).

En définitive, de même que les expériences de laboratoire, les faits positifs de la pratique en grand s'accordent à démontrer qu'en mettant en jeu l'énergie de la diastase et faisant en outre intervenir la fermentation alcoolique, on parvient sans peine à dépasser de beaucoup les limites assignées dans le Mémoire en question à la saccharification directe comme à la production de l'alcool; qu'en un mot les distillateurs de grains, loin de perdre *inévitablement* pour cette production les deux tiers de la substance amylacée, utilisent au contraire plus des deux tiers de cette substance.

Transformation expérimentale et manufacturière de la fécule en dextrine et glucose.

Je profiterai de cette occasion pour rectifier quelques idées émises dans le Mémoire précité, relativement à l'action de l'acide sulfurique sur la substance amylacée dans les laboratoires et les usines. L'auteur trouvait de telles difficultés à effectuer la saccharification par l'acide sulfurique, qu'en faisant bouillir pendant une demi-heure et ensuite pendant quatre heures 2 grammes d'amidon avec 200 centimètres cubes d'eau contenant 0,01 d'acide sulfurique (ce qui représente 100 d'acide pour 100 de fécule), il n'a obtenu d'abord que 6 décigrammes (ou 30 pour 100 de la substance amylacée), puis ensuite 30 à 35 centigrammes, c'est-à-dire, en totalité, 45 à 47,5 pour 100 de la matière employée.

J'avais depuis bien longtemps reconnu ces difficultés de

---

(1) 40 kilogrammes de seigle, plus 20 kilogrammes de malt, ont produit 45 à 50 litres d'eau-de-vie à 19 degrés, ce qui représente en moyenne, pour 100 kilogrammes de grains, 34 litres d'alcool pur. (*L'Art de la distillation*, par DUBRUNFAUT, 1824.)

l'ancienne méthode de saccharification, modifiée ensuite par M. Dubrunfaut. J'ai publié dès 1829 (t. XVI, p. 410, du *Grand Dictionnaire technologique*) un moyen très-simple de les vaincre en opérant dans de meilleures conditions, généralement adoptées depuis cette époque : il suffit, en effet, de 2,5 à 3 centièmes (33 fois moins que la quantité employée par l'auteur) du poids de la fécule, sous la condition de maintenir constamment en ébullition la solution acide, pendant que la fécule est projetée par petites doses, pour que la réaction soit terminée trente à soixante minutes après la dernière addition, et qu'alors l'iode n'accuse plus la présence de la substance amylacée (1).

C'est en opérant en grand, comme je viens de le dire, et sans employer plus de 3 centièmes d'acide, que les manufacturiers obtiennent des sirops cristallisables en masse et contenant de 0,95 à 0,98 de glucose, ainsi que tous les chimistes pourront s'en assurer.

On comprendra combien les précautions que j'avais prescrites ont d'importance, en voyant l'auteur obtenir à peine des quantités de glucose moitié moindres, bien qu'il eût employé 100 d'acide au lieu de 3 pour 100 d'amidon.

Ce fut surtout en variant les doses d'acide et en opérant sur de faibles quantités dans le laboratoire, avec M. Billequin, que nous obtînmes successivement, sauf les fractions, des produits contenant 51, 62, 64, 80, 82 et 83 centièmes de glucose, sans avoir une seule fois, dans vingt expériences, rencontré (pas plus qu'avec la diastase) les proportions définies de 2 de dextrine pour 1 de glucose.

Afin que chacun puisse reconnaître l'exactitude de ces

---

(1) Voyez *Précis de Chimie industrielle*, t. II, p. 98. Il est évident que le fractionnement des additions de fécule est beaucoup plus facile à réaliser dans les grandes opérations, et que la température s'entretient plus facilement aussi, tout en s'élevant davantage, en raison de la plus haute colonne du liquide et de la densité qui s'accroît à mesure que les quantités de fécule transformée deviennent plus grandes.

résultats entre les limites indiquées, il me suffira de décrire deux opérations de laboratoire, donnant l'une le minimum de glucose et l'autre le maximum. Je signalerai d'ailleurs l'utilité pratique des variations dans les produits, les uns devant rester incristallisables, les autres cristallisables et plus sucrés.

Voici d'abord comment on parvint à ménager l'action de l'acide, en en amoindrissant la dose, de manière à transformer intégralement la substance amylacée en glucose et dextrine, tout en laissant celle-ci en proportions suffisantes pour rendre le sirop incristallisable : on délaya 100 grammes de fécule dans 200 centimètres cubes d'eau; le mélange fut versé peu à peu dans 500 centimètres cubes d'eau acidulée par $0^{gr},7$ d'acide sulfurique; les additions successives eurent lieu dans le liquide bouillant en six heures, assez graduellement pour éviter de suspendre l'ébullition; une goutte du mélange total donnant encore avec l'iode une coloration violette intense, on prolongea l'ébullition pendant vingt heures; alors la transformation se trouva complète; on satura l'acide par le carbonate de baryte (1). La solution filtrée fut évaporée rapidement à siccité ; on obtint un produit presque incolore, contenant 69,35 de glucose et 30,65 de dextrine. On voit qu'ici la transformation intégrale de l'amidon en dextrine et glucose se trouvait effectuée par une dose d'acide n'excédant pas 7 millièmes. C'est en employant la même dose, de 7 d'acide sulfurique pour 1000 de fécule, que les manufacturiers préparent les sirops diaphanes presque incolores dits *impondérables* (2), filtrés au travers du charbon d'os, en grains. Il était intéressant de connaître la composition de ce produit commercial; nous avons constaté par l'analyse

(1) Ce carbonate fut préféré à la craie, afin d'éviter les incrustations de sulfate de chaux pendant la concentration.

(2) C'est-à-dire dont on ne peut, à la température ordinaire, prendre la densité avec un aréomètre, en raison de leur consistance.

qu'un sirop de ce genre (tellement épais qu'il se déplace lentement à la température de + 15 degrés lorsque l'on renverse un flacon à demi plein) contenait 41,73 de glucose et 58,27 de dextrine, celle-ci devant s'opposer à la cristallisation. Il ne faut pas croire, toutefois, que les fabricants de glucose qui laissent ainsi, par une saccharification peu avancée, une grande quantité de dextrine mélangée avec le sucre, causent nécessairement un grand préjudice aux consommateurs (*voir* t. L, p. 787, des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*), car depuis plus de douze ans que la distillation des betteraves est, concurremment avec la distillation des grains, en pleine activité, on a cessé de faire usage des sirops de fécule dans la fabrication de l'alcool; d'ailleurs le sirop *impondérable*, appelé aussi *sirop de blé*, se vend en réalité plus cher que les sirops riches en glucose, parce que ces derniers, en cristallisant et se prenant en masse, dénaturaient certaines préparations alimentaires sucrées; qu'ainsi, au lieu de pouvoir les conserver à l'état de sirops ou de gelées, on ne trouvait bientôt que des produits solidifiés, qui évidemment ne pouvaient convenir aux consommateurs. Dans ce cas particulier la dextrine, loin de nuire, remplit un rôle utile.

D'un autre côté, les fabricants de glucose préparent, en vue des applications où la fermentation alcoolique doit intervenir, des produits riches en matière sucrée; dans ce cas ils emploient 2,5 à 3 d'acide sulfurique pour 100 de fécule; ils opèrent sous les conditions ci-dessus indiquées (p. 394) dans des cuves chauffées directement par le barbotage de la vapeur (1). C'est ainsi qu'ils obtiennent des sirops dans lesquels nous avons trouvé, à l'état normal, 0,247 d'eau, et à l'état sec 0,951 de glucose. Un autre produit commercial, livré pour de semblables usages en masses

(1) *Voyez* la description de l'appareil, t. II du *Précis de Chimie industrielle*, p. 26, 4e édit.

cristallines (*sirop de fécule massé*), nous a donné, après dessiccation : glucose 98,4, plus dextrine 1,6. Tous les chimistes pourront constater des faits analogues en opérant sur les produits livrés au commerce sous les mêmes dénominations, bien que n'offrant pas des compositions constantes. On pourra également reproduire dans le laboratoire une saccharification qui, sinon aussi avancée que dans les grandes opérations, dépassera de beaucoup les limites assignées à une saccharification facile d'après l'hypothèse du dédoublement. Voici la méthode expérimentale qui nous a le mieux réussi : on a fait chauffer à l'ébullition 500 grammes d'eau contenant 3 grammes d'acide sulfurique à 66 degrés ; un mélange de 100 grammes de fécule maintenue en suspension en l'agitant y fut ajouté, sans interrompre l'ébullition, en le fractionnant par doses de 12 grammes, représentant chacune 4 grammes de substance amylacée, de douze en douze minutes, en sorte que vingt-cinq additions semblables, formant les 300 grammes de mélange et contenant 100 grammes de fécule, furent introduites en cinq heures ; il fallut continuer l'ébullition vingt-deux minutes de plus pour faire cesser toute coloration violette d'une goutte de liquide par une goutte de solution aqueuse d'iode. On prolongea encore l'ébullition trente minutes ; alors le liquide, saturé par la craie et filtré, contenait (dosé à l'état sec et déduction faite du sulfate de chaux) : glucose 80,51, plus dextrine 19,49. Ce produit, amené en consistance sirupeuse, fournit une abondante cristallisation disposée par groupes de lamelles rhomboïdales irradiées de centres communs, vues sous le microscope, et offrant à l'œil nu des granulations distinctes, faciles à égoutter en raison de la petite quantité de liquide maintenu incristallisable par la présence de la dextrine. Une deuxième opération semblable, mais dans laquelle les additions successives furent fractionnées en plus faibles doses sans que l'ensemble des réactions eût duré plus de

cinq heures, donna un produit sucré contenant (sulfate de chaux déduit) : glucose 83,6, plus dextrine 16,4 (1).

On ne saurait donc admettre dans aucune de ces réactions, pas plus qu'en employant la diastase (*voir* t. LIV des *Comptes rendus*, 1862, p. 197), « *que l'amidon, sous l'influence de l'acide sulfurique, se dédouble en dextrine et glucose avec fixation d'eau, exactement comme les corps gras qui donnent, avec le même acide, un acide gras et de la glycérine avec fixation d'eau,* » hypothèse que l'auteur amoindrit beaucoup lui-même, s'il ne la détruit complétement, en ajoutant : « avec cette différence, que l'un des produits de la décomposition de l'amidon peut se transformer en l'autre, ce qui n'arrive pas pour les corps gras. »

Saccharification des céréales, de la fécule et de la cellulose par l'acide chlorhydrique.

Dans certaines circonstances, ces opérations sont pratiquées en grand, lorsque le produit de la saccharification est destiné à la fabrication de l'alcool et que l'équivalent de l'acide chlorhydrique revient à meilleur marché que celui de l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique s'emploie surtout pour le traitement du riz, et parfois d'autres grains qui doivent être soumis à la fermentation avec le produit de la saturation de l'acide par la craie ; on comprend que dans ce cas le chlorure de calcium dissous laisse au mélange une fluidité convenable, tandis que le sulfate de chaux, trop peu soluble, formerait une masse pâteuse et mettrait obstacle à la fermentation comme à la distillation.

---

(1) Dans de semblables conditions, 20 grammes de dextrine blanche commerciale (appelée *gommeline*), projetés par minimes fractions dans 200 centimètres cubes d'eau aiguisée par 1 gramme d'acide sulfurique et tenue en ébullition durant quatre heures et demie, donnèrent, après saturation par la craie, filtration et concentration, un produit qui, à l'état sec, représentait $84^{gr},06$ de glucose, plus $15^{gr},94$ de dextrine, et, en déduisant $5^{gr},23$ pour la glucose préexistante, il restait net $78^{gr},73$ de glucose formée.

D'un autre point de vue, en employant l'acide chlorhydrique pour traiter les copeaux de bois et transformer en dextrine et glucose seulement la cellulose la moins agrégée, on retrouve disponible pour la fabrication du papier la portion de cellulose résistante, qui conserve encore les formes primitives des fibres avant leur incrustation par les matières ligneuses.

En considérant ces applications spéciales de l'acide chlorhydrique, il m'a paru intéressant de comparer le pouvoir saccharifiant de cet acide avec celui de l'acide sulfurique sur la même substance amylacée.

Après un premier essai, dans lequel la volatilisation d'une portion notable de l'acide pendant l'ébullition avait dû amoindrir le résultat, j'ai opéré de la manière suivante dans des conditions plus favorables, que chacun pourra facilement reproduire. L'acide chlorhydrique, à 22 degrés Baumé, fut divisé en deux parts : 3 grammes ayant été ajoutés à 500 centimètres cubes d'eau, le liquide, porté à l'ébullition constamment soutenue, reçut, par doses régulières de 12 grammes, à des intervalles égaux de douze minutes, un mélange de 200 centimètres cubes d'eau, 3 grammes du même acide et 100 grammes de fécule; la totalité de ce mélange se trouva versée en cinq heures; il a fallu trente-deux minutes de plus pour que la solution cessât d'être colorable par l'iode, et l'on prolongea encore durant trente minutes l'ébullition; le produit ainsi saccharifié, saturé par le carbonate de chaux, contenait en centièmes (dosé à l'état sec), déduction faite du chlorure de calcium : glucose 85,55, plus dextrine 14,45. On voit que, comparativement avec l'acide sulfurique, à conditions aussi égales que possible, l'acide chlorhydrique transforme avec une énergie un peu plus grande la substance amylacée en glucose; qu'évidemment, en outre, pendant cette transformation effectuée à l'aide des additions successives dans le liquide acidulé bouillant, la dextrine primitivement for-

mée chaque fois éprouve graduellement aussi l'hydratation spéciale qui la saccharifie et rend le produit fermentescible; que dans ce cas encore, à l'aide de précautions convenables, on peut directement, sans pression additionnelle, approcher beaucoup d'une saccharification complète, sans être un seul instant arrêté par cette limite hypothétique qui eût présenté 2 de dextrine pour 1 de glucose.

Saccharification partielle et extraction de la portion fibreuse de la cellulose du bois.

Le procédé industriel de M. Bachet, expérimenté dans mon laboratoire du Conservatoire impérial des Arts et Métiers, consiste à traiter par l'eau, aiguisée d'un dixième d'acide chlorhydrique, le bois de sapin, de hètre et de peuplier, divisé en copeaux ou tranches minces (1). L'ébullition à feu nu ou par la vapeur, prolongée pendant dix à douze heures, fait dissoudre et transforme en glucose les portions moins fortement agrégées des fibres. 100 parties de bois nous ont donné de 21,63 à 22,95 de glucose, et M. Bachet en a obtenu depuis, jusqu'à 30 dans les opérations en grand; 100 parties de paille (également calculées à l'état sec) donnèrent 25,41 de glucose.

L'inventeur est parvenu à préparer ainsi avec le bois de sapin une substance fibreuse, blanchie par la soude et le chlore, assez consistante pour être feutrée seule en feuilles de papier, collées ensuite à la cuve (l'addition d'une proportion convenable des fibres textiles du coton, du lin ou du chanvre paraît assurer à ce papier une ténacité suffisante) (2).

(1) Le procédé de M. Bachet ménage tellement la portion la plus résistante de la cellulose, que non-seulement on lui retrouve sous le microscope la structure des fibres non incrustées, mais encore la composition élémentaire du principe immédiat pur. Elle donne, par l'iode et l'acide sulfurique à 2 équivalents d'eau, le phénomène caractéristique de la coloration bleue; elle offre enfin la solubilité remarquable dans le réactif de Schweitzer.

(2) M. Peligot a remarqué, parmi les produits de l'exposition de Metz, des pâtes à papier de cette nature fabriquées dans la grande usine de Dieuze.

Cellulose pure extraite à froid des tissus médullaires.

On peut extraire à froid la cellulose pure du tissu médullaire de différents végétaux, en débarrassant cet organisme du pectate de chaux et d'un autre composé calcaire qui agglutine et incruste ses cellules : il a suffi, par exemple, de tenir immergées pendant huit à quinze jours, dans l'acide chlorhydrique étendu de 9 volumes d'eau, des tranches minces de la moelle d'un rameau, de l'année, de *Phytolacca dioïca*, pour dissoudre la chaux; des lavages à l'eau, puis avec l'ammoniaque étendue, ayant ensuite éliminé l'acide pectique, il n'est plus resté, sous forme de cellules faciles à séparer, que la cellulose presque pure offrant alors ses caractères distinctifs. De semblables résultats furent obtenus en opérant de même sur la moelle d'*Aralia papyrifera* qui constitue les feuillets légers connus sous la dénomination de *papier de Chine.*

Amidon sécrété dans les tissus ligneux des tiges, rameaux et racines de divers arbres et arbustes.

J'ai constaté la présence de granules d'amidon dans les tissus ligneux d'un grand nombre d'arbres et d'arbustes, non-seulement dans leurs cellules, mais encore parfois jusque dans les cavités cylindroïdes des fibres ligneuses; ces sécrétions amylacées se sont rencontrées en proportions variables suivant les espèces, persistant en général durant tout le cours des saisons, disparaissant quelquefois dans les premiers développements, lorsqu'ils sont très-rapides, des bourgeons, mais pour se reconstituer bientôt dans les premières portions du tissu ligneux formé, et longtemps avant la complète évolution annuelle de ces jeunes rameaux.

Les quantités de granules amylacés persistants ou qui se reconstituent sont en relation avec l'activité vitale dans les tissus ligneux.

fondu, et dont les rayons médullaires sont au contraire très-apparents sur une coupe perpendiculaire à l'axe. Le bois du *Robinia pseudo-acacia* ne laisse pas non plus voir directement ses rayons médullaires.

A l'occasion de cette étude des tissus ligneux, j'ai constaté pour la première fois le fait de la coloration rouge-violacé plus ou moins rapide et intense du corps ligneux de tous les Conifères que j'ai soumis au contact de l'acide chlorhydrique étendu de 9 volumes d'eau (*Bulletin des séances de la Société impériale et centrale d'Agriculture de France*, 25 mars 1863).

Depuis lors, le 18 mai de la même année (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*), M. Van Tieghem signalait le phénomène de la coloration rose des fibres corticales par le contact de l'acide chlorhydrique concentré ou étendu de son volume d'eau; et considérant que l'acide chlorhydrique ne colore pas les cellules, il proposait cet acide comme un réactif spécial, ayant remarqué que dans les Cycadées ce réactif est très-utile, car il met en évidence les fibres isolées éparses colorables en rose au milieu du tissu cellulaire demeurant incolore.

CONCLUSIONS (1).

1° Dans la germination et la dessiccation des grains et dans leur traitement pour en extraire la diastase, des précautions particulières sont indispensables afin d'obtenir le principe actif doué d'un pouvoir tel, qu'il puisse transformer plus de 2000 fois son poids de fécule en dextrine et glucose.

2° On ne peut admettre dans la réaction de la diastase

(1) Un Mémoire, inséré dans le numéro de mars 1865 des *Annales de Chimie et de Physique*, relatif aux réactions de la diastase, se terminait par cinq conclusions que celui-ci confirme en y ajoutant de nouveaux faits et des moyens faciles de vérification: je crois devoir présenter ici les dix conclusions suivantes de ce dernier Mémoire.

ni dans celle de l'acide sulfurique sur l'amidon un dédoublement en proportions fixes de ce dernier principe immédiat, formant 2 de dextrine pour 1 de glucose.

3° La pratique des distillateurs en France, en Belgique et en Angleterre, prouve que l'on obtient généralement plus des 0,66 du poids de l'amidon en alcool équivalent.

4° En variant d'après des règles précises les doses d'acide sulfurique entre 7 et 30 pour 1000 de fécule ordinaire, on peut obtenir directement et à volonté soit des sirops incristallisables, soit des masses cristallines contenant depuis 0,42 jusqu'à 0,984 de glucose.

5° Les sirops incristallisables et presque incolores fabriqués manufacturièrement, loin d'*occasionner un grand préjudice aux consommateurs*, satisfont à des conditions spéciales qui motivent leur prix plus élevé.

6° A équivalent sensiblement égal, l'acide chlorhydrique exerce sur l'amidon un pouvoir saccharifiant supérieur à celui de l'acide sulfurique.

7° La saccharification partielle et l'*alcoolisation* du bois permettent de réserver pour la fabrication du papier les fibres débarrassées des incrustations ligneuses, ces fibres ayant alors les caractères de la cellulose primitivement sécrétée.

8° Le tissu médullaire dépouillé des composés minéraux présente aussi toutes les propriétés caractéristiques de la cellulose.

9° Les tissus ligneux d'un grand nombre d'arbres et d'arbustes contiennent des granules amylacés, parfois jusque dans les cavités cylindroïdes et coniques des fibres ligneuses auxquelles on ne connaissait pas cette propriété de sécréter l'amidon.

10° L'acide chlorhydrique étendu de 1 à 9 volumes d'eau développe plus ou moins rapidement une coloration rouge-violacé ou rose sur les fibres ligneuses.

CINQUIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (*);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

(PARTIE EXPÉRIMENTALE EN COMMUN AVEC M. PAUL DUPRÉ.)

TRAVAIL ET FORCES MOLÉCULAIRES.

SECONDE PARTIE.

(FIN.)

MESURE DES FORCES DE RÉUNION.

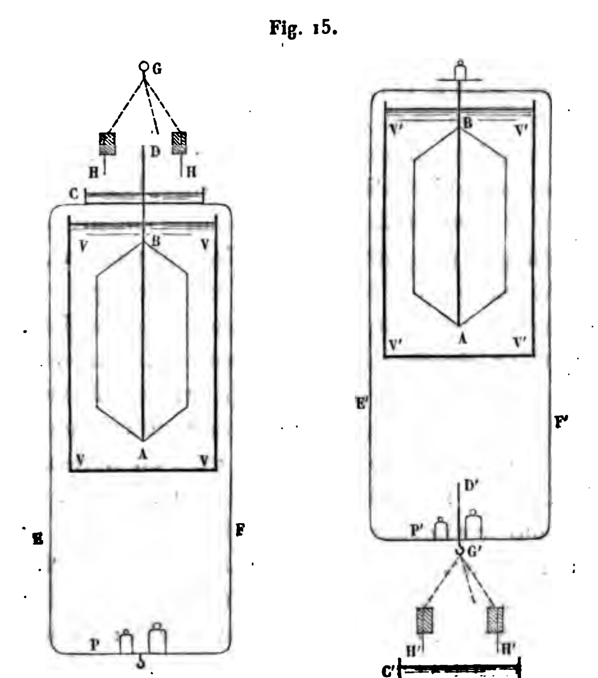
194. Pour déterminer les forces de réunion, dont l'importance a été bien établie précédemment, nous avons employé successivement quatre procédés que je vais décrire. Dans les trois premiers, les corps sont pris à l'état statique, et les quantités qu'on mesure font connaître les forces de réunion assez simplement; dans le quatrième, on calcule ces forces après avoir observé le travail qu'elles effectuent dans des circonstances bien connues : il a conduit à une approximation moindre, et nous le présentons plutôt comme un moyen d'opérer des vérifications utiles et intéressantes que comme devant fournir des valeurs très-précises.

La mesure des hauteurs auxquelles les liquides s'élèvent

(*) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 185; le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire, t. IV, p. 426; le quatrième Mémoire, t. V, p. 438; la première Partie du cinquième Mémoire, t. VI, p. 274; la seconde Partie du cinquième Mémoire, t. VII, p. 236.

des tubes et entre des lames parallèles pourrait être
dée comme constituant deux autres procédés propres
mer les forces de réunion avec exactitude ; le peu d'ac-
qui existe entre les nombres obtenus pour l'eau par des
rimentateurs très-habiles m'a décidé à placer dans la
ème Partie l'étude de cette classe de phénomènes.
5. *Premier procédé.* — Un vase VVVV (*fig.* 15)
ent de l'eau et un flotteur en laiton AB solidement

Fig. 15.



en A et B à une tige d'acier fine et roide ABD, qui
orps avec une cuvette cylindrique C et aussi avec un
laiton CEPF. En P est un plateau à crochet pour
e des poids et suspendre au besoin des objets quel-
ues. La partie D de la tige traverse une plaque fixe qui
de ; elle présente en un point de sa longueur un re-

père qui doit coïncider avec la pointe d'une aiguille quand on a produit l'affleurement. Des buttées limitent dans les deux sens la course de cet aréomètre. Plus haut, un treuil permet de faire monter et descendre sans secousses, et de quantités faciles à apprécier exactement, une lame HH, annulaire ou non, encastrée dans une pièce lourde que portent trois fils se réunissant en un seul G : des vis permettent de régler les longueurs de chacun de ces trois fils de manière à amener le bord inférieur de la lame en contact avec une surface mercurielle, ce qui assure son horizontalité. Dans le cas où le liquide mouille, voici la manière de mesurer une force de réunion avec cet appareil qui, bien employé, donne une grande précision.

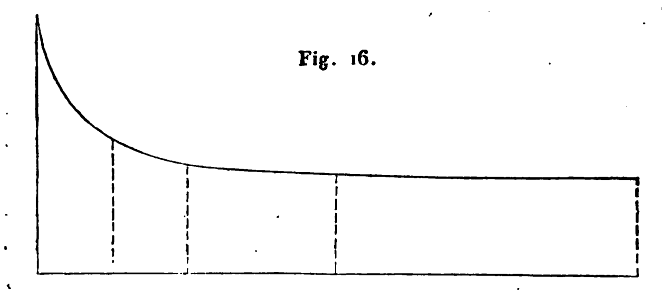
On verse d'abord le liquide à examiner, l'eau par exemple, dans la cuvette C, et on produit l'affleurement au moyen d'une charge suffisante placée en P très-bas, ce qui augmente beaucoup la stabilité de l'équilibre; puis on fixe le flotteur en exerçant sur sa tige une légère pression.

Ensuite on abaisse lentement le porte-lame sans le faire osciller, jusqu'à ce que le bord inférieur de la lame touche le liquide de la cuvette, et, *aussitôt* que le contact a lieu, on cesse de mouvoir le treuil. On rend au flotteur sa liberté, il monte soulevé par la force de réunion, et l'on ajoute, pour le ramener au point d'affleurement, un poids q qui, mis à part, sert de mesure à cette force. L'équation (350) s'applique ici, pourvu qu'on y change le signe de q; elle montre, ce qui est évident d'ailleurs, qu'en négligeant les petites quantités, comme il y a lieu de le faire dans une première approximation, il faut, pour obtenir F, diviser le poids trouvé par le périmètre de la lame dont il faut compter les deux faces. Lorsqu'on veut toute l'exactitude possible, on garde les deux derniers termes de la parenthèse. Dans l'appareil employé on avait $p = 300$, $s = 5000$, $P = 250$ et $k = 0{,}003$. Pour l'eau $D = 1$, et la leur de la parenthèse devient $300 + 0{,}06 + 1{,}65$; quand

on néglige les deux derniers termes, on obtient pour F une valeur trop grande de $\frac{1}{176}$ environ; il n'est jamais utile de conserver le second terme. En opérant de la sorte, on a trouvé à la température 12°,5

$$(373) \qquad F = 7{,}01.$$

Il suffit d'une très-petite quantité de certaines substances pour changer considérablement la force de réunion de l'eau; ainsi, en ajoutant à ce liquide $\frac{2}{10000}$ de son poids de savon commun, qui se modifie, comme on sait, de manière à se dissoudre en partie seulement, on abaisse la force de réunion à 3,67. $\frac{4}{10000}$ donnent 3,03; $\frac{8}{10000}$ et $\frac{18}{10000}$ ont fourni des nombres presque égaux, 2,733 et 2,717. Nous avons représenté par une courbe ces résultats, que les idées généralement admises sur les attractions ne pouvaient aucunement faire pressentir. Les abscisses sont proportionnelles


Fig. 16.

aux quantités de savon : on a pris 5 millimètres pour $\frac{1}{10000}$. Les ordonnées représentent les forces de réunion à raison de 5 millimètres par milligramme. Il est probable que dans l'eau de savon l'attraction au contact, et par suite (48) le rapport du coefficient de dilatation au coefficient de compressibilité, est beaucoup moindre que dans l'eau pure.

Les premières expériences ont été faites au moyen d'un aréomètre construit anciennement dans un autre but; on l'a modifié légèrement pour le rendre conforme à la des-

cription qui précède; mais plus tard nous l'avons employé moins souvent, parce que, pour les liquides très-volatils, une telle disposition rend les pesées difficiles et peu exactes à cause de la grande évaporation qui a lieu pendant qu'on les effectue. Le nouvel instrument, dans lequel les mêmes lettres accentuées désignent les mêmes choses, diffère en ce que le porte-lame et la lame H′H′ font partie du flotteur, tandis que la cuvette contenant le liquide en est séparée : il en résulte que l'évaporation est sans influence sur les résultats, pourvu qu'on empêche la condensation sur la face inférieure du plateau P′, ce qui est facile. La manière d'opérer est d'ailleurs la même, à cela près que le contact avec le bord inférieur de la lame, après l'affleurement, est produit par une addition lente de liquide dans la cuvette. Nous avons trouvé, pour un échantillon de sulfure de carbone pris dans le commerce et de la pureté duquel nous ne pouvons répondre,

(374) $$F = 3,62.$$

La lame, pendant l'affleurement final, est mouillée jusqu'à une hauteur un peu trop grande; mais nous nous sommes assurés, en augmentant à dessein cette cause d'erreur, qu'elle est négligeable par rapport au poids pF mesuré dans ce genre d'expériences. Nous nous sommes assurés aussi, en employant des lames de densités très-différentes, des lames de platine, d'aluminium, de verre mince, que la couche adhérente surpasse ε, puisque la nature du corps solide est sans influence sur les résultats. On avait soin de mouiller la lame *un peu* trop haut pour éviter son action directe, et, dans le cas des liquides très-volatils, cette précaution était prise au dernier moment. L'aréomètre peut être remplacé par une balance légèrement modifiée.

La connaissance des forces de réunion devant être souvent utile, il importe d'en dresser un tableau et d'y faire entrer surtout les liquides que M. Regnault a si bien étu-

diés sous beaucoup d'autres rapports. Ce tableau sera inséré dans la troisième Partie avec des exemples de mesures de forces de réunion de corps différents. L'influence de la température et de la nature des corps y sera aussi étudiée.

196. *Second procédé. Bulles extérieures.* — La force de contraction des couches superficielles liquides étant étudiée théoriquement, il est facile de vérifier par expériences la plupart des phénomènes que sa connaissance fait prévoir et d'en tirer parti pour la mesure des forces de réunion. Considérons ici en particulier les bulles gazeuses renfermées dans une enveloppe liquide très-mince, telle que les bulles de savon. La formule (339) s'applique en même temps à la couche superficielle extérieure et à la couche intérieure, de sorte que l'excès de pression interne mesuré par une colonne d'eau a pour valeur totale

$$(375) \qquad z = \frac{8F}{2r}.$$

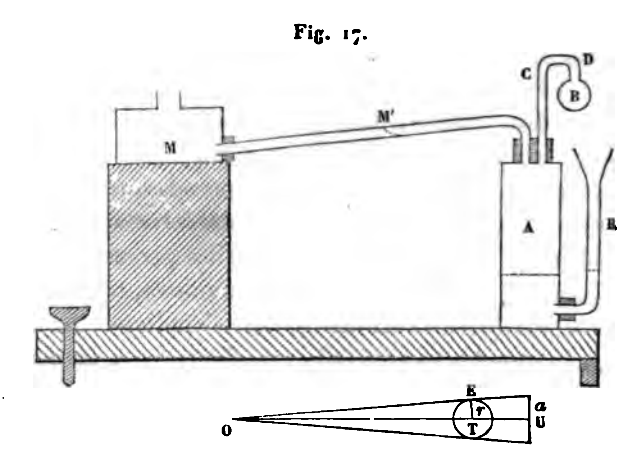
Lorsqu'on veut seulement en prouver l'existence, il suffit de souffler une bulle à l'extrémité d'un tube et de l'observer ensuite en laissant le tube ouvert ; elle diminue rapidement de diamètre et finit par disparaître. En soufflant deux bulles aux extrémités d'un tube en U, on peut constater facilement que la tension extérieure est d'autant plus grande que le rayon est moindre ; il suffit de les observer pendant quelque temps : on remarque que la petite bulle s'amoindrit jusqu'à disparaître, tandis que la grosse bulle augmente en volume. La loi consiste en ce que :

Le produit du diamètre d'une bulle, par l'excès de la tension intérieure sur la tension extérieure, est un nombre constant qui égale 8 *fois la force de réunion.*

Pour la vérifier, nous avons employé successivement plusieurs appareils que je vais décrire. Dans le premier (*fig.* 17), un vase A contient de l'eau dans sa partie inférieure, et, au moyen d'un tube-robinet R, on peut accroître

ou diminuer la masse de ce liquide. La partie supérieure communique d'une part avec un manomètre à alcool M'

Fig. 17.



incliné au dixième, et d'autre part avec l'atmosphère par un tube CDB. On marque le point M' où l'alcool s'arrête sous la pression atmosphérique, puis on introduit dans l'eau de savon l'extrémité B, qui prend par capillarité une quantité de liquide trop abondante. Après en avoir ôté une partie, on verse de l'eau peu à peu en R; une bulle est soufflée, et le manomètre donne, en tenant compte de la densité de l'alcool, de l'inclinaison et de la variation de niveau dans le vase M, la valeur de z. Ensuite on place l'œil auprès d'un trou percé dans une plaque fixe, et on lit par projection conique sur une échelle la valeur $2a$ du diamètre apparent de la bulle dans le sens horizontal et dans une direction presque verticale. Dans le cas d'une légère différence, qui ne se montre qu'autant qu'on a laissé trop de liquide, on prend la moyenne. La valeur trouvée de la sorte est trop grande; elle doit subir une correction. On a évidemment

$$\frac{2r}{a} = \frac{\text{OE}}{\text{OU}} = \frac{\sqrt{\text{OT}^2 - r^2}}{\text{OU}},$$

et on en conclut

$$2r = \frac{\text{OT} \times a}{\sqrt{\text{OU}^2 + a^2}}.$$

Dans les expériences faites, a^2 s'est trouvé négligeable en présence de OU^2, et il a suffi d'employer la formule simplifiée

$$2r = \frac{\text{OT}}{\text{OU}} a.$$

En combinant cette équation avec l'équation (375), on obtient

$$2az = \frac{\text{OU}}{\text{OT}} \times 16\text{F}.$$

La loi à vérifier immédiatement consiste en ce que *le produit du diamètre apparent par l'indication y du manomètre est un nombre constant;* car la vraie valeur de z est proportionnelle à la dénivellation manométrique. Nous avons essayé des eaux de savon plus ou moins chargées; pour abréger, je ne rapporterai que les expériences relatives à celle qui a donné par le premier procédé $\text{F} = 2,68$. L'alcool avait pour densité 0,828; la tangente de l'angle du tube manométrique avec l'horizon était $\frac{18,25}{199}$; on avait de plus $\text{OT} = 412$ et $\text{OU} = 441$.

a	y	ay	a	y	ay
8	$32\frac{1}{4}$	258	$15\frac{1}{2}$	17	$263\frac{1}{2}$
9	$28\frac{3}{4}$	259	16	16	256
9	$27\frac{1}{2}$	$247\frac{1}{2}$	16	$16\frac{1}{2}$	264
9	$27\frac{3}{4}$	250	18	15	270
$9\frac{1}{2}$	$26\frac{1}{2}$	252	20	13	260
10	26	260	20	13	260
10	26	260	$20\frac{1}{2}$	$12\frac{1}{2}$	$256\frac{1}{2}$
11	23	253	25	$10\frac{1}{4}$	$256\frac{1}{4}$
13	$20\frac{1}{4}$	$263\frac{1}{4}$	29	$8\frac{1}{2}$	$246\frac{1}{2}$
13	19	247	$29\frac{3}{4}$	$8\frac{1}{2}$	$253\frac{1}{4}$

La moyenne des ay est 256,8. En partant de là, on a trouvé $F = 2,40$, au lieu de 2,68 obtenu par l'aréomètre; la différence relative était environ $\frac{1}{9}$. Mais dans le vase M les variations de niveau avaient été à tort considérées comme négligeables, et la différence relative est tombée au-dessous de $\frac{1}{20}$ quand on a tenu compte de cette cause d'erreurs.

L'emploi d'une eau de savon mêlée de glycérine a conduit à une concordance un peu plus approchée entre la valeur 3,20, trouvée par l'aréomètre pour la force de réunion, et celle donnée par les bulles.

Des infusions de bois de Panama et de saponaire ont au contraire fourni, par les deux procédés, des résultats un peu plus différents.

La plus grande cause d'erreur provenait de la méthode employée pour la mesure des diamètres; nous y avons remédié en observant les volumes dans des tubes dont les sections étaient déterminées par les poids d'alcool ou de mercure renfermés dans une longueur bien connue. Une

Fig. 18.

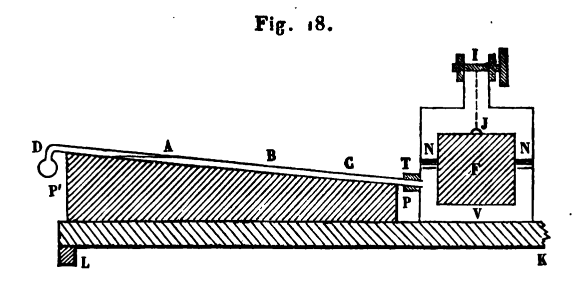


planche KL (*fig.* 18), portée en L par deux petits pieds et en K par une vis calante, est rendue horizontale au moyen d'un niveau à bulle d'air; on y a fixé solidement un plan PP′ incliné au dixième, sur lequel se trouve assujetti le tube ABC, qui est la pièce la plus importante de l'appareil. Ce tube se termine en D par un ajutage qu'on change à volonté; en T, il pénètre dans un liége qui ferme la tubu-

lure du vase à alcool V. Dans ce vase il existe un flotteur F, soutenu par un fil IJ, qu'on peut allonger ou raccourcir en faisant tourner dans un sens ou dans l'autre un treuil sur lequel il s'enroule, ce qui permet de faire monter ou descendre le niveau NN du liquide.

Pour faire une expérience, on marque sur la bande de papier dont le tube est recouvert sur la moitié de son contour :

1° Un point de départ arbitraire A;

2° Un point B tel, que la pression due à la colonne AB soit précisément celle qui doit exister dans la bulle D qu'on a l'intention de produire : un calcul basé sur la force de réunion déterminée par l'aréomètre la donne facilement d'avance, mais, avant de l'employer, on lui fait subir les corrections rendues nécessaires par l'obliquité du tube, la densité du liquide et le rapport de la section du tube à la section du vase diminuée de celle du flotteur;

3° Un point C choisi de manière que le cylindre d'air BC ait le même volume que la bulle D.

Ensuite on amène l'alcool en C et l'on met un peu d'eau de savon en D, ce qui ferme l'orifice demeuré libre jusqu'à ce moment; puis on souffle la bulle par un mouvement du flotteur. Un grand excès de pression est nécessaire pour démarrer, parce que la demi-bulle qui se forme d'abord possède un diamètre bien moindre; mais on ramène avec soin le liquide en B, on attend même que celui qui mouille le verre plus haut se soit écoulé lentement afin d'assurer l'exactitude du volume. Alors on crève la bulle, que l'on avait entourée d'un large tube destiné à servir de paravent; on ôte, au moyen d'un petit linge, l'eau de savon qui rebouche quelquefois l'ajutage, et l'on constate que l'alcool s'arrête bien en A, comme le veut la théorie. Quand on ne connaît point la force de réunion à l'avance, on l'obtient ainsi après quelques tâtonnements dans lesquels on fait varier la pression.

Pour obtenir plus de précision, nous avons employé successivement deux tubes bien calibrés ABC, l'un pour les grosses bulles et l'autre pour les petites. On les a pesés pleins d'alcool ayant pour densité 0,848, puis simplement mouillés à l'intérieur par ce liquide, comme ils le sont dans l'expérience même après dix minutes d'attente. Les sections étaient 21,70 et 3,646. On s'est servi de ces nombres pour calculer les longueurs L et l, qui donnent les volumes des sphères dont les diamètres varient de 4 à 22 millimètres. Nous avons fait usage d'une eau de savon pour laquelle l'aréomètre a donné 2,733; avec ce chiffre nous avons calculé la valeur de z correspondante aux divers diamètres et évaluée en alcool, puis la valeur de $z_1 =$ AB, en faisant les corrections indiquées plus haut. Pour le petit tube z_2 doit être distingué de z_1, parce que les corrections ne sont pas toutes les mêmes.

Nous avons aussi employé une eau de savon mêlée de glycérine donnant à l'aréomètre F = 3,317; pour éviter la confusion, on a accentué les z relatifs à ce dernier liquide dans le tableau suivant, où tous les nombres se trouvent rassemblés.

d	L	l	z	z_1	z_2	z'	z'_1	z'_2
4		9,5	64,4		62,6	75,7		73,7
5		8,5	51,6		50,1	60,6		59,0
6		3 9	42,9		41,8	50,5		49,2
7		50,7	36,8		35,8	43,7		42,1
8		75,5	32,2		31,3	37,9		36,8
9		08 4	28,6		27,8	3[illegible],7		32,8
10	24,1	147 6	25,8	24,7	25,1	30,3	29,0	29,4
11	32,1	196 5	23,4	22,4	22,8	27,5	26,3	26,9
12	41,7		21,5	20,6		25,2	24,1	
13	53,0		19,8	19,0		23,3	22,3	
14	66,2		18,4	17,6		21,6	20,7	
15	81,4		17,2	16,5		20,2	19,3	
16	98,8		16,1	15,4		18,9	18,1	
17	118,5		15,1	14,4		17,8	17,0	
18	140,7		14,3	13,7		16,7	16,0	
19	165,5		13,6	13,0		15,9	15,2	
20	193,0		12,9	12,3		15,1	14,4	
21	223,4		12,3	11,8		14,4	13,8	
22	256,9		11,7	11,2		13,7	13,1	

L'air contenu dans le tube et dans la bulle étant comprimé, le volume produit est un peu trop faible, mais il est facile de s'assurer que cette cause d'erreur est négligeable; on a seulement remplacé par 9,5 la valeur 9,4 de l qui correspond à $d = 4$.

Avec cet appareil, on n'a plus remarqué de désaccord nettement appréciable entre les indications des bulles et celles de l'aréomètre; il est certain que, *pour les bulles les plus favorables*, une différence relative de $\frac{1}{60}$ aurait pu être aisément constatée. Les expériences ont été faites à 14 degrés, et l'on a eu soin d'éviter les variations notables de température (1).

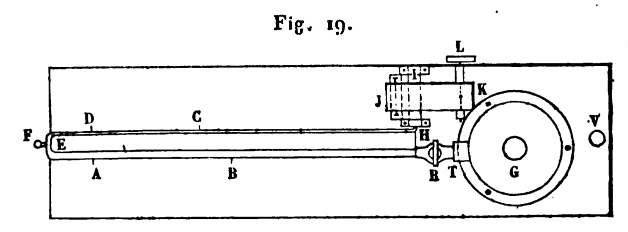
197. Dans certains cas, le procédé des bulles est le plus facilement applicable; la mesure des forces de réunion qui tiennent à la nature intime des corps est d'ailleurs fort importante; nous avons donc dû chercher à rendre ce procédé général, et, pour y parvenir, il a fallu modifier encore l'appareil, parce que les mouvements rapides de l'alcool après la production de la bulle la font crever lorsque le liquide n'est point suffisamment visqueux.

Le tube manométrique FRT (*fig.* 19), toujours incliné au dixième et adapté à un vase de fer-blanc en partie plein d'alcool, est muni d'un robinet R à sa partie inférieure. En E il communique latéralement avec un second tube EDCH, bien calibré et à section connue par la pesée du mercure

(1) Quand nous avons exécuté ces expériences sur les bulles extérieures de grands diamètres et rédigé ce Mémoire, nous ne savions pas encore que M. Henri et M. Plateau avaient traité ce point avant nous. Des recherches remarquables de ce dernier savant, nous ne connaissions que les premières parties, où ce sujet n'entre pas. Ses vues théoriques ne sont pas les mêmes et nos appareils, d'un usage plus commode dans les cours, sont destinés à des mesures plus variées. M. Plateau a eu aussi, avant nous, l'idée de chercher une limite supérieure de ε en calculant l'épaisseur finale des lames liquides; mais il admet que la pression commencerait à s'amoindrir dans la bulle à partir de l'épaisseur 2ε, tandis que nous la considérons comme devant rester la même jusqu'à l'épaisseur ε.

capable de remplir une longueur déterminée. HI est un court tube de caoutchouc fermé en I; au-dessus, en JK,

Fig. 19.



se trouve une lame de bois fixée en J par deux fils faisant l'office de charnière et, en K, un autre fil qui s'enroule sur un treuil sert à abaisser graduellement la lame par la rotation lente de la tête L du treuil. Cette disposition permet, en pressant plus ou moins, de faire avancer ou reculer dans le tube CD le mercure dont le tube en caoutchouc est rempli.

Lorsqu'on veut produire une bulle à l'extrémité de l'ajutage fixé en F et l'étudier, il faut ouvrir le robinet, aspirer au moyen d'un tube disposé pour cela l'air qui est au-dessus de l'alcool dans le vase G, puis, laissant le robinet à peine ouvert, saisir, pour le fermer, le moment où l'alcool est en B. Ce point a été marqué d'avance, de telle sorte que la distance au point A d'équilibre sous la pression atmosphérique soit convenable pour mesurer la pression interne connue d'avance. Cela fait, on marque sur le tube à volumes une longueur CD qui correspond au volume de la bulle choisie, après quoi on amène le mercure en C au moyen de la presse.

C'est alors seulement qu'on ferme l'ajutage avec une très-petite quantité de liquide, d'eau par exemple, et, la presse agissant de nouveau, le mercure, poussé jusqu'en D, souffle une bulle dont le volume et le diamètre se trouvent parfaitement déterminés.

En ouvrant le robinet, on ne troublerait pas l'équilibre

si la pression établie d'avance était exactement celle de l'intérieur de la bulle. Comme on ne peut atteindre cette égalité absolue, on produit plusieurs fois la même bulle en variant la pression AB, et l'on reconnaît que cette pression est trop forte ou trop faible, suivant que l'on voit la bulle croître et crever ou être avalée. Cette méthode, analogue à celle qu'on emploie dans l'usage des balances, conduit assez vite à une approximation très-satisfaisante. Elle réussit tout aussi bien quand la force de réunion est entièrement inconnue; mais elle exige alors des tâtonnements un peu plus nombreux.

Nous avons étudié avec soin des bulles d'eau de $3^{mm},5$, de 3 millimètres et de $2^{mm},5$ de diamètre, en employant pour cela deux appareils dans lesquels les tubes à volumes avaient pour section 0,3632 et 0,1642; l'alcool du manomètre avait pour densité 0,8262. La pression calculée était d'abord corrigée pour les erreurs de pente, de température et de variation de niveau dans le réservoir en fer-blanc. Le volume calculé était accru de manière à former exactement la bulle choisie malgré la compression intérieure, et diminué du volume du segment qui manque à la bulle pour être complétement sphérique. Pour d'aussi petits diamètres, les pressions sont assez considérables pour que la première de ces deux corrections ne puisse être négligée; par exemple, pour la bulle de $2^{mm},5$ de diamètre, la colonne cylindrique d'air chassé par le mercure avait une longueur de 49,8, et la correction qu'il fallait lui faire subir était de 8,4. Dans certaines séries d'expériences, on a laissé invariable le volume corrigé, et la pression a été successivement accrue et diminuée de $\frac{1}{60}$ de sa valeur, après quoi elle s'est montrée *constamment* trop forte dans le premier cas et trop faible dans le second. Dans d'autres séries on a, au contraire, laissé la pression invariable et augmenté ou diminué le diamètre de la bulle de $\frac{1}{400}$ de sa valeur; les défauts de concordance avec l'indication de l'aréomètre se sont toujours montrés inférieurs

à $\frac{1}{60}$. Lorsqu'on veut resserrer l'intervalle beaucoup plus, on voit les bulles tantôt s'accroître et tantôt être avalées sous des pressions qu'on cherche cependant à rendre identiques, et cela montre que les erreurs d'expériences s'opposent à une plus grande approximation avec les moyens employés.

Dans le second tube, dont le diamètre était de 0,46, nous avons examiné quelle influence pouvait avoir le frottement, et elle nous a paru négligeable lorsque la bulle de 2,5 était produite par un mouvement du mercure dans le haut du tube à volumes de manière à rendre très-court l'espace nuisible; alors les résultats obtenus se sont accordés avec le calcul à $\frac{1}{60}$ près, comme avec le premier tube de 0,68 de diamètre. En formant la bulle avec de l'air qui, poussé par le mercure, ne pouvait se rendre dans son intérieur qu'après avoir parcouru une longueur de 235 millimètres dans le tube à volumes, on a observé une pression qui indiquait que la dixième partie environ de l'air déplacé se trouvait arrêtée par le frottement. Un tel résultat est de nature à faire craindre que les pressions n'aient été qu'imparfaitement transmises dans certaines expériences dues à divers observateurs qui ont fait usage de tubes beaucoup plus petits.

Il est indispensable d'employer des ajutages parfaitement mouillés par le liquide; sans cette précaution, l'air sort en se mêlant avec celui qui adhère aux parois et la bulle ne se forme pas; pour le mercure, il faut se servir d'un ajutage métallique amalgamé. La forme du bec a aussi de l'importance : les bords de l'ouverture ne doivent être ni trop épais, ce qui altérerait la forme des bulles, ni trop minces, ce qui rendrait plus difficile leur production.

198. *Troisième procédé. Bulles intérieures.* — Lorsqu'on plonge dans un liquide l'extrémité de l'ajutage F de l'appareil représenté dans la *fig.* 19, on arrive facilement à produire des bulles intérieures auxquelles il faut appli-

quer ce qui a été dit n° 183. Nous avons employé successivement deux genres d'ajutages : dans l'un, l'ouverture se présentait en haut et la poussée du liquide tendait à détacher la bulle ; dans l'autre, le contraire avait lieu. Avec les premiers, on ne pouvait faire des bulles d'un diamètre supérieur au double du diamètre de l'orifice, parce que la force de contraction du cylindre liquide annulaire qui adhérait à la surface intérieure du tube devenait plus grande que la tension de l'air dans la bulle ; l'extrémité de ce cylindre se fermait, et la bulle ainsi détachée montait aussitôt. Avec les ajutages du second genre, la poussée appliquant la bulle contre le bout entravait le passage du liquide nécessaire pour la fermeture du cylindre, et on a pu produire des bulles d'un diamètre plus grand.

Les expériences se faisaient comme pour les bulles extérieures, mais il fallait tenir compte en outre de la pression produite par la charge au-dessus du centre de la bulle. Pour rendre cette correction plus facile avec les ajutages de la seconde espèce, l'eau, qui a surtout été prise pour exemple, n'atteignait pas d'abord l'orifice ; on en ajoutait peu à peu au moyen d'une pipette qui, à la fin, donnait des gouttes qu'on posait sur la surface sans choc, et on ne manquait pas de s'arrêter aussitôt que le bout de l'ajutage était réuni au liquide. Comme le vase était grand, on arrivait de la sorte à établir très-exactement, au-dessus du centre de la bulle, une charge égale à son rayon.

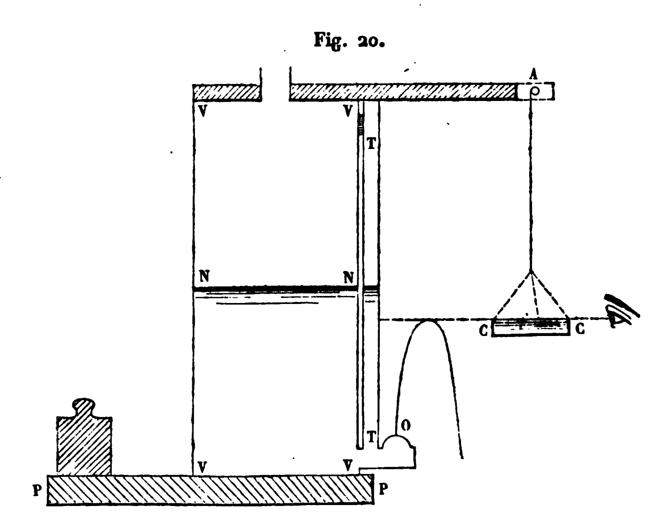
La concordance avec les indications de l'aréomètre a eu lieu à moins de $\frac{1}{30}$ près pour les bulles de $2^{mm},5$ de diamètre, et à moins de $\frac{1}{45}$ près pour les bulles de 2 millimètres de diamètre que la poussée du liquide déformait moins.

Nous nous proposons, en employant un ajutage métallique amalgamé, de déterminer, au moyen des bulles intérieures, la force de réunion du mercure à diverses températures produites par un bain-marie convenablement chauffé. Nous essayerons aussi d'appliquer le même procédé à des corps

simples, métalliques ou non, qui sont solides à la température ordinaire et qu'on pourrait difficilement étudier à ce point de vue par un autre procédé. Lorsqu'on possédera les forces de réunion d'un nombre suffisant de corps simples, peut-être sera-t-il possible d'apercevoir la loi qui les lie. Il y aura lieu de rechercher encore si les forces de réunion varient, ce qui est fort peu probable, avec le groupement moléculaire (1).

199. *Quatrième procédé. Écoulement.* — Dans l'écoulement d'un liquide par un orifice circulaire de petit diamètre en mince paroi, le travail dépensé pour accroître la surface malgré la force de contraction qui s'y oppose n'est point négligeable; il en résulte, quand le jet s'échappe de bas en haut, une perte de hauteur de laquelle on peut déduire la force de réunion.

Fig. 20.



Pour ce genre d'expériences, nous avons employé un ap-

(1) Ces deux sujets seront traités dans la troisième Partie; nous sommes arrivés à la solution de ces questions.

pareil composé d'un vase en fer-blanc VVVV (*fig.* 20), fixé sur une planche PP, et contenant de l'eau, par exemple, jusqu'en NN. Un tube de verre TT, communiquant avec le vase et divisé en millimètres, faisait connaître, après une légère correction relative à la capillarité, le niveau intérieur et la hauteur h au-dessus de l'ouverture O correspondant au zéro de l'échelle. Une cuvette CC, pleine de mercure s'élevant un peu au-dessus des bords, pouvait être élevée ou abaissée sans secousses par le jeu d'un treuil A sur lequel s'enroulait le fil qui la portait, et cette disposition permettait de lire sur l'échelle la hauteur h' du sommet s de la parabole liquide. Avant son inscription dans le tableau, on diminuait cette hauteur de la demi-épaisseur du jet en s. De temps en temps on mesurait h et la valeur correspondante de h'; mais on avait soin de n'accepter ni les hauteurs assez grandes pour qu'en s le jet fût divisé, ni les hauteurs très-petites donnant un jet mal formé. Quelquefois le sommet de la parabole s'abaissait sans cause apparente, puis remontait par un bond; on attendait toujours que le régime fût bien établi pour prendre les mesures.

Pour obtenir une relation entre les quantités desquelles les résultats ainsi observés dépendent, considérons 1 milligramme d'eau au sommet de la parabole et égalons le travail h, dû à la chute, à la somme des travaux accomplis augmentée de la force vive actuelle; on trouve

$$(376) \qquad h = t + t' + t'' + h' + \frac{2F}{r'} + \frac{a^2 \cos^2 \alpha}{2g},$$

en appelant :

t le travail dû au frottement des molécules liquides les unes contre les autres;

t' le travail dû au frottement des molécules liquides contre les bords de l'ouverture;

t'' le travail dû au frottement des molécules liquides contre l'air;

r' le rayon du jet à son sommet;

α l'angle du premier élément de l'axe du jet avec l'horizon :

a la vitesse initiale des molécules liquides.

$a \cos \alpha$ est la vitesse horizontale initiale du milligramme considéré : elle demeure sensiblement invariable et subsiste seule au sommet, où la force vive se réduit par conséquent à $\frac{a^2 \cos^2 \alpha}{2g}$: c'est le dernier terme de l'équation.

L'avant-dernier terme $\frac{2F}{r'}$ est le travail dû à l'accroissement de surface. En effet, l étant la longueur occupée au sommet du jet par ce milligramme, sa surface libre est $2\pi r' l$, et le travail nécessaire pour la produire est $2\pi r' l F$ (n° 176), ou $\pi r'^2 l D \times \frac{2F}{r'D}$, ou enfin $\frac{2F}{r'D}$, puisque le poids $\pi r'^2 l D$ est 1 : le travail a donc bien pour valeur $\frac{2F}{r'}$ dans le cas de l'eau où la densité D est 1.

Supposons maintenant que h' décroisse de plus en plus et tende vers zéro, la quantité $\frac{a^2 \cos^2 \alpha}{2g}$ aura pour limite zéro, les quantités t'' et t tendront vers le frottement au départ qui est négligeable ici. Quant à t', il s'est montré négligeable à toutes vitesses, car il n'a pas changé sensiblement les résultats lorsque l'ouverture o, au lieu d'être percée dans du laiton de 0,1 d'épaisseur, l'a été dans du laiton de 0,35. Le rayon du jet r' au sommet a été étudié expérimentalement ; il diminue avec h', et sa limite a paru ne pas différer sensiblement du rayon r de l'ouverture ; on a donc

(377) $$\lim. h = \frac{2F}{r}.$$

Pour un liquide autre que l'eau, il faut rétablir le facteur D, ce qui donne pour formule générale

(378) $$\lim. h = \frac{2F}{Dr}.$$

200. *Application à l'eau.* — Pour l'eau, nous avons obtenu les résultats indiqués dans le tableau suivant, où h et h' sont relatifs au diamètre 1,5, tandis que h_1, h'_1, h_2, h'_2 sont relatifs aux diamètres 2 et 2,5. La température était 5 degrés.

h	h'	h_1	h'_1	h_2	h'_2
38	15	27 ½	12	28	14 ½
40 ½	16	31 ½	14	39	25 ½
42	19	34	18	48	34
47 ½	22	42 ½	24	53 ½	38
47 ½	24 ½	42 ½	24 ½	62 ½	46
51 ½	26	49	29 ½	63	47
56 ½	31	51 ½	33 ½	68 ½	50
62 ½	36	66 ½	44 ½	77 ½	60
63 ½	37	66 ½	45 ½	84 ½	65
68 ½	41	76 ½	52 ½	86	67
73 ½	44	85	61 ½	97 ½	76
76 ½	47				
86 ½	55				

Afin de tirer parti de ces données, nous avons tracé des lignes ayant pour abscisses les h' et pour ordonnées les h; elles n'ont pas montré de courbures appréciables et, en prolongeant jusqu'à l'axe des h les droites ainsi obtenues, nous avons trouvé la limite cherchée. Nous avons porté d'ailleurs sur l'axe des h, à partir de l'origine, les valeurs

$$\frac{2F}{r} = 18,7,$$

$$\frac{2F}{r_1} = 14,0,$$

$$\frac{2F}{r_2} = 11,2,$$

obtenues au moyen de l'aréomètre, et il y a eu accord sa-

tisfaisant, comme on peut le voir sur les *fig.* 21, 22, 23 r
latives aux diamètres 1,5, 2 et 2,5

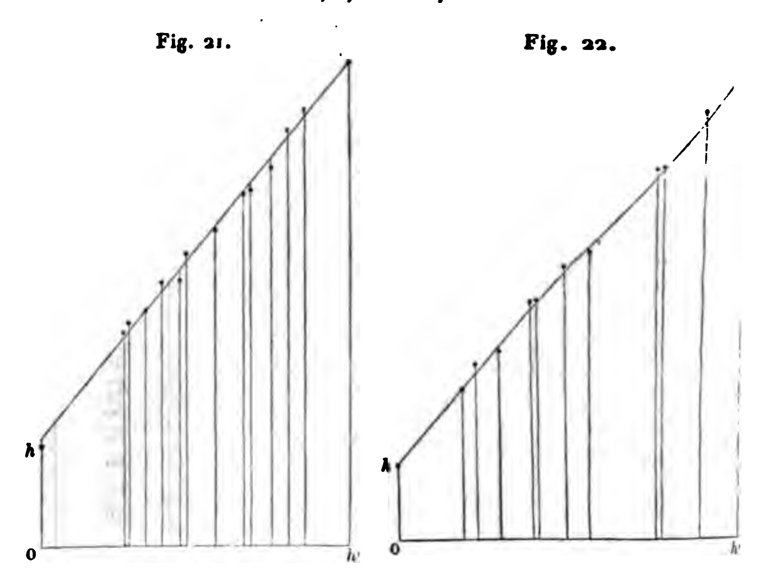


Fig. 21. Fig. 22.

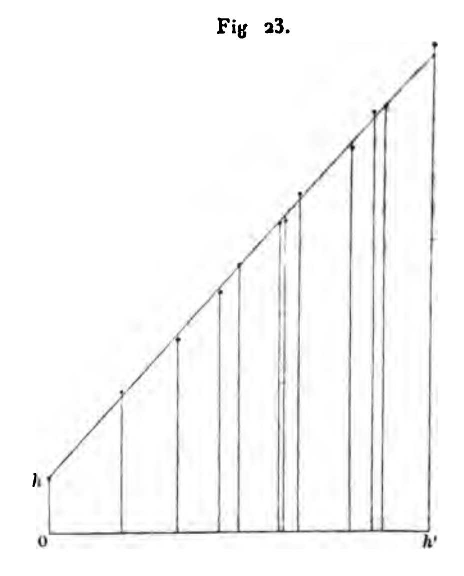


Fig 23.

201. *Application au sulfure de carbone.* — Nous avons tenu à étudier avec le même appareil l'écoulement d'un autre liquide à force de réunion notablement différente, et nous avons choisi pour cela le sulfure de carbone du commerce, pour lequel (374) l'aréomètre nous a donné $F = 3,62$. La densité était $1,251$, et $\frac{2F}{Dr}$ avait pour valeur

$$7,7, \quad 5,8, \quad 4,6.$$

Voici le tableau des résultats obtenus et les lignes qui les représentent.

h	h'	h_1	h'_1	h_2	h'_2
51	39	46 ½	37	61	48 ½
45	34	42	34	52	41 ½
39	28	37	29	44	32 ½
35 ½	24	31	23	39 ½	30 ½
30 ½	19	23	16	34	24 ½
24 ½	14	18 ½	12	30	22 ½
		12 ½	6	24 ½	16 ½

Fig. 24.

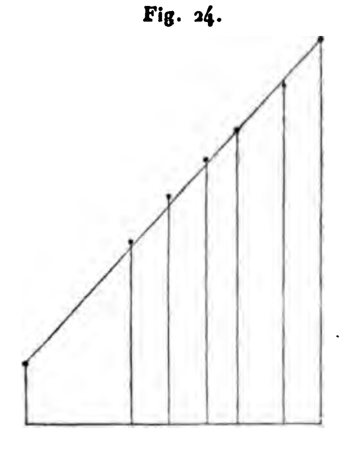


Fig. 25.

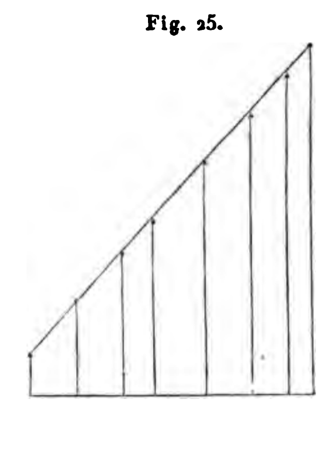
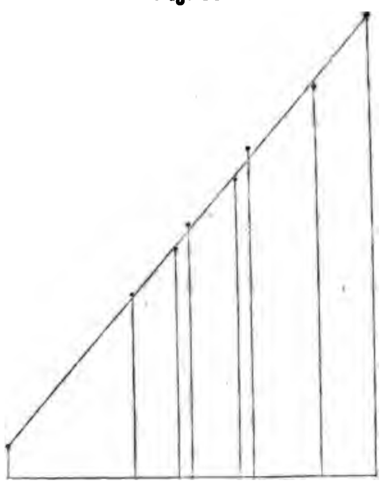


Fig. 26.



On voit qu'ici, comme pour l'eau, l'accord est satisfaisant, et qu'il est impossible de contester la relation (378). Ainsi, les forces de réunion exercent sur l'écoulement des liquides une influence très-réelle, et cette influence est très-appréciable dans le cas des petites ouvertures. Toutefois, la précision avec laquelle ce phénomène les fait connaître est beaucoup moindre que celle fournie par l'aréomètre, et les expériences qui précèdent nous paraissent fournir plutôt une *vérification* remarquable de l'une des conséquences de la force de contraction qu'un exemple de la manière d'en déterminer la valeur suffisamment approchée.

SUR LA COMPOSITION DU PULQUE,

BOISSON FERMENTÉE PRÉPARÉE AVEC LA SÈVE DU MAGUEY (*Agave americana*);

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les peuples parvenus à un certain degré de civilisation tirent généralement leurs boissons enivrantes de plantes alimentaires : du riz en Asie; de l'igname, de la banane, en Afrique; des céréales dans le nord de l'Europe. Seule, la vigne est surtout cultivée pour en obtenir du vin. Ce qui a lieu pour l'ancien monde, on le retrouve dans le nouveau continent. Lors de la découverte de l'Amérique, la yuca (*Jatropha manihoc*), le maïs, bases essentielles de la nourriture des habitants de la zone équinoxiale, servaient aussi à préparer des liqueurs spiritueuses : le guarapo de manioc dans les régions chaudes; la chicha dans les Cordillères du Pérou et de Cundinamarca. Un seul végétal était alors cultivé uniquement pour en faire une boisson fermentée : c'était le *maguey* ou *melt*, dont les plantations s'étendaient aussi loin que la langue aztèque.

Le maguey, variété de l'*Agave americana*, de la famille des Broméliacées, se plaît sur les plateaux tempérés de l'Amérique équatoriale, bien qu'on le rencontre dans une zone verticale comprise entre le niveau de l'Océan et 2500 mètres d'altitude, limite extrême où la situation climatérique est telle, que le froment, le maïs et les pommes de terre ne la supporteraient pas : des sécheresses prolongées, une température s'abaissant fréquemment au-dessous de zéro; de la neige, de la grêle tombant par rafales, des vents impétueux qui se font sentir périodiquement sur toutes les stations élevées des Andes. C'est que l'agave possède des feuilles roides, charnues, lancéolées, creusées en gouttière, de 5 décimètres à 2 mètres de longueur, de 15 à

20 centimètres de largeur, de 5 à 10 centimètres d'épaisseur au point d'attache; elles sont bordées de dents épineuses terminées par une pointe très-aiguë, ayant l'aspect et la dureté de la corne. Ces feuilles partent toutes du collet de la racine, sorte de tige solidement implantée dans le sol. Il y a là, on le voit, des conditions de stabilité que l'on ne rencontre réunies que sur un nombre fort limité d'espèces végétales. Le parenchyme charnu tient d'ailleurs assez d'eau en réserve pour que l'agave résiste, sans trop souffrir, dans une atmosphère privée d'humidité. C'est au reste une faculté propre à toutes les plantes grasses, de restreindre, ou même de suspendre leur vitalité pendant un temps considérable, quand cessent d'agir les agents extérieurs qui la déterminent et la favorisent. Aussi prennent-elles possession de la terre dans des localités où aucun autre végétal ne pourrait exister. Dans les plaines de sable que l'on traverse en allant du Chimborazo à Quito, les agaves, les cactus à cochenille, les aloès aux teintes bleuâtres impriment, par leur isolement et leur uniformité, un aspect singulièrement monotone à ces solitudes. La vue ne se repose plus sur ces plantes sociales si communes entre les tropiques, groupées en familles aussi nombreuses que variées, constituant ce monde végétal qui, suivant l'expression de Humboldt, agit si puissamment sur notre imagination « par son immobilité et sa grandeur ».

Dans les belles cultures de la vallée de Toluca, dans les plaines de Cholula, on estime qu'un hectare de terrain entièrement occupé, porte environ 4000 pieds de maguey (1), avec les réserves faites pour les chemins. Les plants sont ainsi espacés à $1^{m},5$. On met en terre les drageons qui naissent en grand nombre au collet de la racine de la plante mère; on les arrache pour les transplanter quand ils ont atteint l'âge d'un à deux ans. La transplantation a lieu,

(1) Humboldt; 1200 à 1300 pieds par arpent.

en terre froide comme en terre tempérée, depuis le commencement de janvier jusqu'à la fin de mars. Lorsque l'on commence une plantation, les drageons sont d'abord placés à une grande distance les uns des autres; quelquefois l'espace qui les sépare est de 16 mètres : il en résulte des surfaces libres assez étendues pour qu'un attelage de deux bœufs puisse labourer le sol sur lequel on sème, quand le climat le permet, du maïs, des haricots, des pois, des fèves. Ce sont des récoltes que l'on *dérobe*, en attendant que le maguey ayant pris du développement, on comble les lacunes en y introduisant de nouveaux drageons; car, pour assurer le roulement, la récolte du pulque ne devant avoir lieu que sur le cinquième, le huitième ou le seizième de la culture, suivant la fertilité du sol et les conditions climatériques, il faut par conséquent que les plantations successives aient lieu dans les mêmes rapports. Dans un bon terrain l'agave tend à fleurir à l'âge de cinq à six ans; cependant c'est là une exception; dans une terre maigre, dans une région froide, l'indice de la floraison ne se manifeste quelquefois qu'au bout de dix-huit ans; le plus ordinairement il faut attendre pendant treize à quatorze ans. Humboldt fait observer qu'un propriétaire, en plantant 30000 à 40000 magueys, est certainement sûr de fonder la richesse de ses enfants, mais il ajoute qu'il faut de la patience et du courage pour s'adonner à une culture dont le produit se fait attendre pendant un temps aussi long. Dans les terrains arénacés des *pampas*, où le maguey croît spontanément, la floraison n'a lieu qu'à de bien plus longs intervalles, tous les vingt à vingt-cinq ans. Alors son développement est colossal, la plante est le centre d'un cercle ayant 14 à 15 mètres de circonférence. Partout, au reste, les phénomènes qui précèdent ou accompagnent la maturité sont des plus intéressants.

Les feuilles radicales, amples, coriaces, épineuses, après être restées, pendant des années, penchées vers la terre, se

redressent en se rapprochant du bourgeon conique partant du milieu des feuilles centrales, comme pour le couvrir, le protéger. Il y a là un mouvement graduel très-apparent qui semble obéir à une volonté. C'est un curieux spectacle que de voir s'animer un végétal auquel l'épaisseur comme la rigidité de ses organes aériens donnent une telle fixité, que le vent de la pampa l'agite à peine, alors même qu'il souffle avec le plus de force. Le bourgeon, qui est un poinçon formidable, s'allonge avec une étonnante rapidité; bientôt il forme une hampe ligneuse, revêtue d'écailles imbriquées que termine une grappe florale. On peut affirmer, sans la moindre exagération, que l'on voit pousser cette tige; cela n'a rien de surprenant, puisque, en moins de deux mois, avec un diamètre de 2 décimètres à la base, elle atteint une hauteur de 5 à 6 mètres. C'est un accroissement moyen de 9 centimètres par jour, de 4 millimètres par heure. L'*Agave cubensis* a une croissance plus rapide encore. Dans les environs de Tocuyo, en Venezuela, j'ai vu ce maguey porter dans le même espace de temps des hampes couvertes de fleurs de 12 à 15 mètres de hauteur, ce qui donne un développement moyen de 20 à 25 centimètres par jour: la hampe est partagée, à son sommet, en plusieurs rameaux portant un assemblage compact de fleurs que l'on estime à 4000 à 5000.

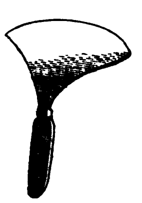
L'agave a dépensé, pour accomplir cette évolution, ce que son organisme avait élaboré pendant des années; il est épuisé, il meurt; seuls les drageons qui garnissent sa racine lui survivent pour le régénérer.

Dans les plantations, on s'oppose à la floraison. Tout ce que la nature destinait à produire la hampe, les fleurs, les fruits, doit devenir la boisson favorite des Mexicains, le pulque. La plante, jusque-là laissée à elle-même, comme l'arbre dans la forêt, est, lorsqu'elle va fleurir, l'objet d'une vigilance de tous les instants. L'Indien, avec la patience qui caractérise sa race, guette l'apparition des indices pré-

urseurs du moment où la hampe va s'élancer : le redressement des feuilles radicales, l'allongement des feuilles entrales, l'affaiblissement de leur teinte, le ramollissement le leurs extrémités, en un mot le port, la physionomie du régétal. Incessamment il parcourt la plantation, marquant l'un signe les pieds destinés à fleurir. C'est alors que l'on prépare la récolte de la séve, nommée *aguamiel* à cause de sa saveur fortement sucrée.

Le bourgeon présente alors l'aspect d'un cône à la pointe acérée, dont la base a 50 à 55 centimètres de diamètre. Pénétrer jusqu'à lui n'est pas sans quelque danger, défendu qu'il est par des feuilles garnies sur leurs deux côtés d'épines crochues, agissant sur la peau comme des hameçons. Après avoir pratiqué une trouée à l'aide d'un coutelas (*machete*), en évitant le contact d'une matière visqueuse extrêmement caustique, suintant des coupures pratiquées sur les feuilles, l'Indien abat le bourgeon destiné à devenir le pédoncule de la fleur. L'attaque d'un maguey est terminée en quelques minutes, y compris le temps nécessaire pour meurtrir la section mise à nu, en la frappant avec une batte en bois dur. La mutilation opérée, il en résulte une plaie qui bientôt se cicatrise en se couvrant d'une épaisse croûte noire. Huit ou dix mois, quelquefois un an après, la cicatrice est

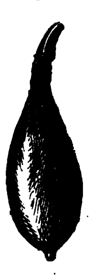
Fig. 1.



enlevée avec un instrument en fer, le raspador (*fig.* 1), et, à l'aide d'une cuiller à bords tranchants, on pratique dans le cœur du maguey une excavation cylindrique ayant 15 à 20 centimètres de diamètre sur une profondeur de 12 à

15 centimètres. C'est dans cette cavité que se rassemble la séve élaborée; on la retire deux à trois fois par jour suivant

Fig. 2.



son abondance, au moyen de l'*acocote* (*fig.* 2). C'est une sorte de pipette formée par une calebasse allongée portant ajustés à chacune de ses extrémités deux bouts de corne percés, l'un que l'on plonge avec la calebasse dans le liquide, l'autre que l'on met dans la bouche et servant à l'aspiration. L'Indien passe d'un maguey à l'autre, en posant le doigt sur l'ouverture inférieure de l'acocote dont la capacité est de 8 à 10 litres, et quand il l'a remplie, il en verse le contenu dans un broc, dans une cruche en terre que l'on vide ensuite dans des outres en peau de mouton portées par un âne. Le *tlachiquero* conduit alors la charge d'*aguamiel* à l'hacienda où la fermentation doit avoir lieu dans le tinajal.

Après l'enlèvement de l'aguamiel, on a soin d'aviver la plaie en raclant les parois de l'excavation pour détacher les bords affaissés des vaisseaux séveux, pour en empêcher la cicatrisation qui atténuerait l'écoulement du liquide sucré. Selon la vigueur de la plante, un maguey fournit, en moyenne, 1 à 10 litres d'aguamiel par jour, pendant trois, quatre et même six mois. Ainsi, dans les environs de Cholula, où entre Toluca et Cacanumucan, la maturité de l'agave est accomplie en huit ans, un pied fournit communément 4 litres de séve toutes les vingt-quatre heures durant

trois mois. Un plant très-vigoureux en donne $7^{lit},5$ dans le même espace de temps, et l'émission ne cesse qu'après cinq mois ; soit, en totalité, 959 litres de séve, presque 1 mètre cube (1).

C'est là un des rendements les plus forts que l'on ait signalés. Dans les mauvais terrains, un maguey ne rend guère au delà de 112 litres. Ce chiffre se rapproche de celui indiqué par M. Dreyer, pharmacien-major de l'armée d'occupation : un plant émettrait chaque jour, pendant trois mois, 1 à 2 litres d'aguamiel ; soit, en tout, 136 litres. On peut d'ailleurs juger du mouvement plus ou moins lent de la séve exsudée par la quantité d'aguamiel que l'on retire aux différentes époques de la journée. Si, par exemple, un pied en donne 4 litres en vingt-quatre heures, on en obtiendra $1^{lit},50$ au lever du soleil, 1 litre à midi et encore $1^{lit},50$ à 6 heures du soir. L'excavation vidée avec l'acocote est fermée, soit en rapprochant les feuilles latérales que l'on relève et que l'on maintient rapprochées en les liant aux extrémités, soit en couvrant la cavité par une pierre plate ; cette précaution est surtout nécessaire pour empêcher les animaux, particulièrement les chiens et les porcs, de boire l'aguamiel.

Dans une hacienda de quelque importance, le travail du tlachiquero s'exerce sur une centaine de magueys. L'extraction de l'aguamiel, dont l'émission continue pendant quatre ou six mois, suivant le soin qu'on aura mis à aviver la plaie pratiquée au centre de la plante ; l'arrachement des plants épuisés, leur remplacement par des drageons, la mutilation des agaves parvenus à la maturité, l'ouverture de nouvelles sources de séve sur les plans mutilés depuis plusieurs mois, suffisent pour l'occuper du matin au soir. En cinq heures, un tlachiquero retire avec l'acocote 180 à 200 litres d'aguamiel qu'il transporte au tinajal.

(1) Humboldt.

Si les différences considérables que l'on constate dans les récoltes de la séve sucrée dépendent de la situation occupée par la culture, de la nature, de la fertilité du sol, de l'appréciation si délicate du moment où il faut procéder à la mutilation du bourgeon d'où devait sortir la hampe florale; ces différences proviennent aussi des variétés d'agave cultivées, variétés assez nombreuses pour qu'aujourd'hui on en signale déjà plus de trente dont les caractères spécifiques sont aussi difficiles à saisir que ceux des divers cépages de la vigne.

La précocité de ce que l'on peut appeler la maturation du maguey, c'est-à-dire l'époque à laquelle on doit procéder à la mutilation pour assurer plus tard l'extraction de la séve, est liée certainement à la richesse de la terre; quelquefois aussi aux arrosements que l'on donne dans de rares localités, mais il est certain qu'elle est surtout subordonnée à la douceur du climat. Rien, en effet, n'exerce autant d'influence sur la floraison des agaves que la température. Dans l'Europe septentrionale, où le maguey végète avec force lorsqu'on l'abrite pendant l'hiver, il mûrit si rarement qu'il en est résulté cette croyance populaire que l'apparition des fleurs n'a lieu qu'une fois par siècle. Dans la province d'Oaxaca, au Mexique, à 3000 mètres d'altitude, par conséquent dans une région froide (*tierra fria*), le ***Furcræa longæva***, atteignant 13 à 14 mètres de hauteur, portant des feuilles de 2 à 3 mètres, n'émettrait sa hampe, terminée par de belles grappes de fleurs jaunes, que tous les trois cents ans, si l'on s'en rapporte à l'affirmation des Indiens.

La séve de l'agave, l'aguamiel, possède une saveur aigre-douce assez agréable; elle est sans odeur, légèrement opalescente, assez mucilagineuse pour mousser par l'agitation; l'ébullition y détermine une coagulation d'albumine. M. Dreyer, en évaporant 1 litre de séve immédiatement après sa sortie de l'acocote, a obtenu un résidu qui, séché à 110 degrés, a pesé 76 grammes.

L'aguamiel arrivée à l'hacienda est versée dans les *tinajas*, ce sont des bâches en peaux de bœuf : sortes de poches solidement attachées par des ligatures à des cadres en charpente supportés par des montants dont la base est scellée dans une maçonnerie (*fig.* 3). Ces tinajas sont en réalité

Fig. 3.



des outres ouvertes ayant une section de 1m,50; leur plus grande profondeur ne dépasse pas 50 centimètres; elles sont rangées à la suite l'une de l'autre; leur nombre dépend de la masse de suc sur laquelle on agit. Le tinajal où elles sont établies est généralement attenant aux bâtiments de l'hacienda. A Cerro-Gordo, il a 40 mètres de longueur, 12 mètres de largeur et 6 mètres de hauteur; il porte douze baies fermées par des persiennes horizontales dont les larges palettes en maçonnerie assurent une ventilation permanente. Ces baies, peu éloignées du plafond, mesurent environ 2m,30 horizontalement et 1m,50 verticalement; elles ont sept montants obliques, formant, comme on vient de le dire, une forte persienne dans toute l'épaisseur du mur; on l'obstrue seulement dans la saison où le froid est assez vif, parce qu'il importe que la température du tinajal

ne descende pas au-dessous de 6 à 8 degrés centésimaux (1). La fermentation tumultueuse que l'on accélère quelquefois par l'addition de ferment est généralement terminée en trois jours. D'après M. Méhédin, le ferment se préparerait en mettant de l'aguamiel dans une tinaja couverte où on le laisserait pendant une quinzaine de jours, en ayant soin d'y introduire, de temps en temps, de l'aguamiel fraîche. C'est avec ce liquide acide et nauséabond, que l'on activerait la fermentation, qui d'ailleurs est consécutive, puisque, quand elle est en train, on ajoute de l'aguamiel. Les écumes sont enlevées avec une sébile en bois, pour empêcher la formation d'un *chapeau*. Le pulque est alors soutiré dans un autre récipient, où il se dépose des matières albuminoïdes; le dépôt rassemblé, l'on fait un nouveau soutirage. C'est dans ce troisième récipient qu'a lieu la fermentation lente; quand elle est terminée, ce qui arrive ordinairement au bout de deux à trois jours, le pulque est livré à la consommation; on le transporte dans des outres. Malgré les soutirages, la liqueur fermentée reste trouble; elle conserve son apparence laiteuse, elle ressemble à du petit-lait mal édulcoré.

On distingue le pulque *dulce* du pulque *fuerte*. Le premier, comme sa saveur l'indique, renferme du sucre non transformé, il rappelle le cidre nouveau; le second ne contient plus de matière sucrée; il est âpre au goût, plus alcoolique, plus enivrant : par cela même il plaît davantage; dans les deux cas, il a une odeur de viande pourrie fort appréciée par la population indienne, et évidemment développée pendant la fermentation, puisque le moût de l'agave est inodore. Les Européens eux-mêmes, lorsqu'ils sont parvenus à vaincre le dégoût qu'inspire naturellement cette odeur fétide, préfèrent le pulque au vin ; ils le considérent comme stomachique, fortifiant, diurétique et sur-

(1) Méhédin.

tout comme très-nourrissant. Nourrissant, cela se conçoit : j'ai souvent entendu les Indiens de Bogota attribuer la même propriété à la chicha de maïs ; c'est qu'en prenant ces liquides fermentés, épais, visqueux, on boit et l'on mange à la fois. C'est, au reste, une affaire d'habitude, et M. Dreyer rapporte que l'usage du pulque s'est introduit assez promptement dans l'armée française, bien qu'il reconnaisse que beaucoup d'officiers et de soldats éprouvent encore pour cette boisson une répulsion insurmontable.

On est partagé, au Mexique, sur la cause de la fétidité du pulque ; les uns la considèrent comme accidentelle, en l'attribuant à l'intervention de la matière animale appartenant aux peaux de bœuf dans lesquelles séjourne le moût, affirmant que l'*aguamiel*, mise à fermenter dans des vases de terre, ne contracte pas de mauvaise odeur ; les autres, au contraire, soutiennent que la fétidité est la conséquence de la fermentation. Cette opinion paraît assez fondée. En effet, si l'on envisage la constitution physique et chimique de la séve du maguey, on s'aperçoit qu'elle se rapproche de celle du lait des animaux, particulièrement du lait de jument dans lequel il n'y a que fort peu de globules de beurre. De part et d'autre, on a en dissolution ou en suspension un glucoside, de l'albumine, de la matière caséeuse ; c'est la même couleur, la même opacité. La comparaison d'un suc végétal au lait d'un mammifère est bien permise aujourd'hui, quand on sait que les animaux assimilent, en les modifiant à peine, les matériaux tout formés dans les fourrages dont ils se nourrissent. Or il y a une ressemblance frappante entre le pulque venant de la séve lactescente du maguey et le *koumiss* que les Kalmuks préparent en faisant fermenter le lait, soit pour le boire comme liqueur vineuse, soit pour en extraire de l'alcool en le distillant. Les deux boissons ont le même aspect, la même saveur, à très-peu près la même odeur. C'est que, suivant la température à laquelle s'accomplit la fermentation d'un

glucoside en contact avec de l'albumine et de la matière caséeuse, on obtient un produit plus ou moins odorant, quelquefois même fétide, lorsque, parallèlement à la formation de l'alcool, il y a apparition d'acide butyrique, acide dont j'ai reconnu la présence dans le pulque. Ainsi, dans les environs du village de Hocotitlan, au nord de Toluca, au pied de montagnes qui atteignent presque à la limite inférieure des neiges perpétuelles, on obtient un pulque d'une grande réputation, d'un goût de terroir très-prononcé, n'ayant rien de nauséabond; ce que l'on attribue à la basse température de la localité qui modifierait la marche et les effets de la fermentation (1).

Malgré la conquête qui a porté la vigne dans le nouveau monde, l'octli ou pulque est resté la boisson de prédilection des habitants de l'Anahuac. Aujourd'hui, comme sous la dynastie aztèque, des étendues considérables de terrain sont consacrées à la culture du maguey. Une production aussi importante de l'agriculture mexicaine méritait à tous égards de fixer l'attention de la Commission impériale. Grâce à l'initiative de notre honorable collègue, M. le général Ribourt, j'ai eu à ma disposition, dans le courant du mois d'août, du pulque de Tlascala, expédié de la Vera-Cruz le 16 juillet par les soins de M. le sous-intendant militaire Ségonne. Une main habile avait préparé cet envoi. Chaque bouteille, remplie aux $\frac{5}{6}$ seulement, dans la prévision d'une émission de gaz, était bouchée avec un liége solidement maintenu par des liens en fil de fer. A l'ouverture des bouteilles il s'est dégagé de l'acide carbonique. C'est sans doute par la présence de ce gaz comprimé que le pulque a pu supporter le transport sans éprouver d'altération, sans subir la fermentation lactique. Par le repos, il n'est pas devenu limpide; il a conservé l'apparence du petit-lait; même après avoir été filtré, il est resté opales-

(1) Humboldt.

cent. Sa saveur légèrement acide rappelait celle du vin de palmier, en faisant toutefois abstraction de l'odeur, que deux experts ont caractérisée en disant :

Le premier, que le pulque sentait la viande très-faisandée ;

Le second, que le pulque sentait le vieux fromage.

Je crois que l'on peut prendre la moyenne de ces deux appréciations, en y ajoutant ce qu'un chimiste seul pouvait reconnaître l'odeur de l'acide butyrique que l'on perçoit ordinairement dans les produits de la fermentation du lait.

La substance blanche tenue en suspension, et qui rend la liqueur lactescente, est précipitée par l'alcool ; elle est alors mêlée à des lambeaux de cellulose, à de la gomme, en un mot à des matières insolubles dans ce menstrue ; elle renferme en outre une matière albuminoïde, puisqu'elle a fourni à l'analyse 3,13 pour 100 d'azote, représentant près de 20 pour 100 d'albumine.

Dans 1 litre de pulque de Trascala, pesant 976 grammes, j'ai dosé :

	Volume.	Poids.
	cc	gr
Alcool absolu	74	58,76
Glucose	»	0,00
Glycérine	»	2,10
Acide succinique	»	1,40
Acide carbonique	308	0,61
Acide organique libre (malique?)	»	5,50
Acide butyrique, acide acétique	»	indices
Acide lactique	»	0,00
Gomme	»	0,50
Ammoniaque toute formée	»	0,05
Potasse	»	0,85
Chaux, magnésie, acide phosphorique	»	2,50
Matière azotée (caséine?)	»	1,90
Eau ; matières indéterminées (par différence)	»	901,83
		976,00

On remarquera que la matière sucrée avait complétement disparu, circonstance assez rare dans les liquides fermentés et qu'explique la forte proportion de substances albuminoïdes contenue dans le moût de l'agave.

La teneur en alcool, $7^{lit},4$ par hectolitre, approche de celle des vins légers jouissant d'ailleurs d'une réputation méritée, fondée plutôt sur la finesse du bouquet que sur la richesse alcoolique; on peut citer le chablis renfermant rarement au delà de 7,5 d'alcool pour 100.

C'est avec le cidre que le pulque a peut-être le plus d'analogie. L'un et l'autre sont d'une conservation difficile, et pour cette raison doivent être bus promptement.

En appliquant à du cidre de nos cultures, obtenu en 1863, exactement les mêmes procédés d'analyse, j'ai trouvé, dans 1 litre pesant 1002 grammes :

	Volume.	Poids.
	cc	gr
Alcool absolu	71,3	56,61
Glucose	»	15,40
Glycérine, acide succinique	»	2,56
Acide carbonique	13,60	0,27
Acide malique, libre	»	7,74
Acide butyrique	»	0,00
Acide acétique	»	indices
Acide lactique	»	0,00
Gomme	»	1,40
Ammoniaque toute formée	»	0,00
Potasse	»	1,55
Chaux, acide phosphorique, acide sulfurique, chlorure de sodium	»	0,20
Matière azotée	»	0,12
Eau; matières indéterminées (par différence).	»	916,15
		1002,00

La culture de l'agave, je le répète, est une des plus importantes, des plus lucratives au Mexique; voici quelques renseignements que j'emprunte à une Note fort intéressante

envoyée en Europe par M. Méhédin. L'hacienda de Cerro-Gordo compte 150 000 pieds de maguey de différents âges; il en sort par semaine environ 100 *cargas* de pulque, de 300 litres, soit, par an, 5220 cargas, ou 15600 hectolitres. Sur place, la carga est payée (1865), 20 francs, soit 6fr,70 l'hectolitre, c'est à peu près le prix du cidre en France lorsque les pommes sont abondantes. La recette brute et annuelle de l'hacienda de Cerro-Gordo serait par conséquent de 104000 francs; en déduisant 24000 francs pour les frais d'exploitation, il reste 84000 francs pour produit net. M. Méhédin fait remarquer que le bénéfice devrait être augmenté de celui que l'on fait sur les récoltes de céréales, de légumineuses que l'on retire itérativement. Si l'on admet avec Humboldt que l'extraction de la séve sucrée porte sur le treizième de la plantation, chaque pied produirait 135 litres de pulque, répondant à environ 163 litres d'aguamiel.

L'hacienda de San-Nicolas-y-Grande, placée à égale distance entre Apau et Calpulalpa, écoulant ses produits sur Mexico et Puebla, expédie, assure-t-on, près de 300 cargas de pulque par semaine, ce qui ferait présumer un revenu net annuel de 240000 francs.

A l'époque où Humboldt visitait la Nouvelle-Espagne, la valeur d'un pied de maguey arrivé à maturité était de 25 francs, à Pachuca, et l'on se formera une idée de l'importance de ce genre de culture par les droits perçus par le fisc. En 1793, ces droits s'élevèrent à la somme de 4088695 francs; en déduisant les frais de perception, le gouvernement retirait net de cet impôt 3800000 francs (1). C'est qu'au Mexique, sur les plateaux, les vins liquoreux d'Espagne n'étaient bus que par la classe aisée; les métis, les mulâtres et le plus grand nombre des blancs créoles préféraient, comme les Indiens, le suc fermenté de l'agave

(1) Humboldt.

à toute autre boisson. A Mexico, une population de 140000 âmes consommait par an 418000 hectolitres de pulque : c'est près de 3 hectolitres par habitant; il est vrai qu'alors il fallait, comme il le faudrait encore à présent, tenir compte de cette population flottante affluant dans la capitale les jours de marché, et qui n'est pas la moins altérée.

Une telle consommation explique l'extension de la culture du maguey. Suivant de Humboldt, l'ivrognerie à laquelle la race indienne est adonnée est surtout commune à Puebla, à Tlascala, partout, en un mot, où le pulque est produit en grande abondance. Dans la capitale, à Mexico, la police fait circuler des tombereaux pour ramasser les ivrognes que l'on trouve étendus dans les rues. Ces Indiens, ivres-morts, sont déposés au corps de garde; le lendemain, quand l'ivresse est passée, on leur met un anneau de fer au pied et on les fait travailler pendant trois jours à nettoyer la voie publique. L'administration ne manque jamais de balayeurs.

Comparons maintenant le produit du maguey à celui de la vigne.

Humboldt rapporte que dans une plantation anciennement établie, un treizième est exploité annuellement pour en extraire l'aguamiel; c'est admettre que dans ces conditions l'agave atteint l'époque à laquelle la hampe va se développer, à l'âge de treize ans. A raison de 4000 pieds par hectare, il y en a 307 soumis à la ponction pendant au moins soixante-seize jours, fournissant 933 hectolitres de moût. Retranchant le sixième de ce nombre pour la diminution de volume occasionnée par la fermentation, l'évaporation grandement favorisée par la surface du liquide en contact avec l'air et par les soutirages, c'est un produit annuel, par hectare, de 778 hectolitres. Dans des situations moins favorisées, nous avons vu que le rendement de chaque plant n'est plus que de 136 litres : le produit serait

alors de 418 hectolitres de moût se réduisant à 348 hectolitres de pulque.

Il faut bien des années d'observations pour fixer la moyenne des récoltes de vins. Il n'y a pas de culture dont les rendements soient plus variables que ceux d'un vignoble. En embrassant de grandes étendues, on est surpris de la faiblesse de la production. Un économiste éminent, Blanqui, mon regretté collègue au Conservatoire, établissait, dans une Note encore en ma possession, que dans le département de la Gironde 103000 hectares donnaient en moyenne 2000000 d'hectolitres de vin : $19^{h},4$ par hectare. C'est que la récolte est parfois nulle dans certains cantons ravagés par la grêle, parfois réduite à de très-minimes proportions par les gelées d'hiver ou du printemps, par la coulure, etc. Cependant la production atteint, quand toutes les circonstances sont favorables :

80 hectolitres de gros vins dans les bons sols de la Garonne;

60 hectolitres de vins de ménage sur les coteaux de la Dordogne;

40 hectolitres de vins fins sur les coteaux bien exposés de Graves et de Saint-Émilion;

30 hectolitres de vins supérieurs, légers, froids, dans les terres du haut Médoc.

Dans le Languedoc, les cépages d'Aramon et de Terret sont certainement les plus productifs; les cultures très-soignées, fortement fumées, fournissent à l'hectare, dans les bonnes années, jusqu'à 300 hectolitres de vin à $\frac{1}{10}$ d'alcool. Dans les cultures ordinaires on obtient 135 hectolitres d'une teneur moyenne alcoolique de 8 pour 100. Dans la Côte-d'Or, la moyenne des récoltes faites à Volnay, de 1807 à 1842, n'a pas dépassé 17 hectolitres, et quelle différence dans la production annuelle! La plus élevée, celle de 1842, a été 45 hectolitres; la plus faible, celle de 1816, 1 $\frac{1}{2}$ hectolitre. La richesse alcoolique des bons vins de

Bourgogne est estimée à 10 pour 100. Ces produits de la vigne, même dans les contrées les plus favorables, sont certainement inférieurs à ceux de l'agave.

Sans doute il n'entrera dans l'esprit de personne d'assimiler le pulque, même au vin de qualité très-inférieure; aussi la comparaison ne doit-elle porter que sur une matière commune aux deux boissons, sur l'alcool ayant de part et d'autre la même composition, les mêmes propriétés, la même valeur. L'eau-de-vie de pulque, le *mexical*, préparé dans les intendances de Valladolid, de Mexico, de Durango, faisait autrefois une telle concurrence aux eaux-de-vie de la Castille, que le gouvernement espagnol en avait sévèrement prohibé l'usage (1). L'alcool que j'ai retiré en distillant le pulque de Tlascala était de bon goût; rien ne rappelait l'odeur désagréable du liquide qui l'avait fourni.

Le pulque renfermant 7,13 pour 100 en volume d'alcool absolu, on a pour l'alcool produit par un hectare planté en agave :

Culture très-favorisée..........	56 hectolitres.
Culture très-ordinaire..........	25 »

En prenant, pour les vins de la Gironde, une teneur alcoolique de 11 pour 100, on a pour l'alcool dont les éléments sont élaborés sur un hectare :

	Vin.	Alcool.
Récolte exceptionnelle................	80 h	8,8 h
Récolte moyenne........................	19,4	2,1
Languedoc, Aramon et Terret : culture exceptionnelle....................	300	30
Idem, culture ordinaire...............	135	11
Côte-d'Or..............................	17	2

Si l'on étend la comparaison à la canne à sucre, à la betterave, aux pommes de terre, aux céréales destinées à l'alam-

(1) Humboldt.

bic, la supériorité, comme producteur d'alcool, reste encore à l'agave.

Sur la terre ferme, dans l'État de Venezuela, la canne d'Otaïti récoltée sur un hectare rend au moulin (*trapiche*) un vesou dans lequel il entre 2000 kilogrammes de sucre, pouvant donner 27 hectolitres de rhum marquant 50 degrés à l'aréomètre, et renfermant par conséquent 13 hectolitres d'alcool absolu.

Une récolte par hectare de 30000 kilogrammes de betteraves d'une teneur saccharine de 10 pour 100 contient les éléments de 20 hectolitres d'alcool.

Dans le département de Seine-et-Marne, la betterave globe jaune, amendée par du fumier de ferme et du guano, rend 45000 kilogrammes à l'hectare et est riche à 6 pour 100. Par la distillation, on en retire 36 hectolitres de flegmes à 50 degrés, soit 18 hectolitres d'alcool.

En Prusse, en Alsace, en Flandre, on admet dans la pratique que

100^{kil}	de pommes de terre	fournissent	16^{lit}	d'alcool	à 50°
»	de maïs..........	»	50	»	»
»	de froment.......	»	55	»	»
»	de seigle.........	»	45	»	»
»	d'avoine.........	»	44	»	»
»	d'orge...........	»	43	»	»

De l'ensemble de ces données on tire, pour la production de l'alcool d'une culture faite sur 1 hectare, les nombres que j'ai réunis dans le tableau suivant.

PLANTES.	NATURE de la RÉCOLTE.	RÉCOLTE PAR HECTARE en VOLUME.	RÉCOLTE PAR HECTARE en POIDS.	ALCOOL ABSOLU fourni par la récolte.	REMARQUES.
		hectol.	kilog.	hectol.	
Agave americana.......	Pulque.....	778	"	56	Culture très-productive.
Agave americana.......	Pulque.....	348	"	26	Culture très-ordinaire.
Vigne..	Vin.......	80	"	9	Gironde; gros vins.
Vigne...............	Vin...... .	19	"	2	Gironde; moyenne.
Vigne............. ..	Vin.......	300	"	30	Hérault, Aramon; culture exceptionnelle.
Vigne.....	Vin.......	135	"	11	Hérault, Aramon, Terret; moyenne.
Vigne..	Vin... ...	17	"	2	Bourgogne, vins fins; moyenne.
Canne à sucre	Sucre......	"	2000	14	Venezuela, Amérique du Sud.
Betterave............	Racines....	"	30000	20	Betterave à 10 pour 100 de sucre.
Betterave.	Racines...	"	45000	18	Betterave à 6 pour 100 de sucre.
Pomme de terre........	Tubercules.	"	27000	22	Palatinat.
Froment.......	Grains.....	28	2072	6	
Maïs....	Grains.....	37	2700	7	Hœrtz, Bas-Rhin.
Maïs...	Grains... .	129	9417	24	Venezuela, Amérique du Sud.
Seigle........... ..	Grains.... .	28	2016	5	
Avoine...............	Grains ...	38	1710	4	
Orge.......	Grains. ...	30	1800	4	

Des plantes pouvant fournir de l'alcool, l'*Agave americana*, à égalité de surface cultivée, paraît donc être la plus productive, et il est douteux, quoi qu'en ait prédit Humboldt, que les plantations de magney soient un jour remplacées par des vignobles. La prédiction date de plus de soixante ans, et rien n'a changé. Les tentatives de viticulture faites au Mexique n'ont donné, jusqu'à présent, que des résultats insignifiants, bien que l'on obtienne du raisin d'excellente qualité à Zapotitlan, près Oaxaca, et que le vin de Passo soit fort estimé. Il est d'ailleurs une altitude, et par suite une situation climatérique, où la vigne ne déplacera jamais l'agave, indifférente aux alternatives les plus subites de sécheresse et d'humidité, bravant les météores par la rigidité de ses organes, s'établissant sur les sols les plus ingrats, végétant alors plus lentement sans doute, mais produisant toujours, en assimilant, comme la forêt inculte, les plus minimes éléments de fertilité qui sont disséminés dans l'air et dans la terre.

NOTE SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GRAPHITES NATURELS ET ARTIFICIELS;

PAR M. V. REGNAULT.

J'ai publié en 1841 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 202) les expériences que j'ai faites pour déterminer les chaleurs spécifiques du carbone sous les divers états où nous le trouvons dans la nature et dans l'industrie. Je rappellerai les valeurs que j'ai obtenues :

Noir animal	0,2608
Charbon de bois	0,2415
Coke du cannel-coal	0,2031
Coke de houille	0,2008
Coke d'anthracite	0,2013
Graphite naturel	0,2019
Graphite des hauts fourneaux	0,1970
Graphite des cornues du gaz	0,2036
Diamant	0,1469

Pendant mon séjour à Londres, à l'époque de l'exposition universelle de 1862, j'ai remarqué de très-beaux morceaux de graphite naturel venant de Sibérie et du Canada. J'en ai choisi les fragments qui me paraissaient les plus purs, et, à mon retour à Paris, j'en ai déterminé la chaleur spécifique par la méthode des mélanges, en me servant de l'appareil que j'ai décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 5).

Premier échantillon de graphite du Canada.

Ce graphite est remarquable par sa faible densité; il est gras au toucher et noircit les doigts. On l'a scié en pla-

ques de 1 centimètre environ d'épaisseur; plusieurs de ces plaques ont été réunies par un simple fil de soie, et le système a été suspendu dans l'étuve, de manière que le réservoir du thermomètre se trouvât intercallé dans les plaques. Mais à la première expérience qui a été faite ainsi, on a reconnu que le système ne plongeait pas assez vivement dans l'eau du calorimètre, et, pour accélérer l'immersion, on a chargé le système d'une plaque de plomb pesant $32^{gr},47$, équivalant par conséquent à $1^{gr},0195$ d'eau.

Le tableau suivant renferme les résultats des trois expériences qui ont été faites sur cet échantillon.

P représente le poids du graphite;

p la valeur en eau de la lame de plomb additionnelle;

T la température marquée par le thermomètre de l'étuve;

t' la température finale du calorimètre après l'immersion du graphite;

$\Delta\theta$ l'accroissement de température du calorimètre, corrigée de toutes les causes perturbatrices extérieures;

Enfin C la chaleur spécifique du graphite.

Le calorimètre correspond à $423^{gr},31$ d'eau; il reste le même dans toutes les expériences.

	I.	II.	III.
P......	$66^{gr},90$	$66^{gr},35$	$66^{gr},35$
p......	0	$1^{gr},0195$	$1^{gr},0195$
T......	$99^{\circ},53$	$99^{\circ},43$	$99^{\circ},48$
t'......	$16^{\circ},69$	$15^{\circ},67$	$15^{\circ},55$
$\Delta\theta$	$2^{\circ},6033$	$2^{\circ},7967$	$2^{\circ},8264$
C......	0,19885	0,19765	0,19949

La valeur moyenne de la chaleur spécifique est donc 0,19866.

Les graphites naturels renferment des quantités variables de cendres qui sont des argiles plus ou moins ferrugineuses. Afin que ces argiles et les oxydes métalliques qui les accompagnent fussent nécessairement déshydratés,

j'ai eu soin de chauffer les graphites dans un grand creuset de platine, à une forte chaleur rouge, avant de les soumettre à l'expérience des chaleurs spécifiques.

On admet généralement que le graphite naturel n'est formé que de carbone pur, mêlé avec les matières terreuses que l'on retrouve dans les cendres. Or plusieurs observations, que je consignerai plus loin, m'avaient fait supposer que le graphite pouvait bien contenir de l'hydrogène et peut-être même de l'azote. Pour éclaircir ce fait, j'ai prié M. Cloëz de faire une analyse précise de chacun des échantillons de graphite qui ont servi à mes expériences. Ces analyses ont été faites en brûlant complétement le graphite réduit en poudre dans un courant d'air sec, avec toutes les précautions que l'on prend pour une analyse organique.

$0^{gr},500$ environ de graphite en poudre sont placés dans une petite nacelle en platine. La nacelle est disposée dans un long tube en fer dont la partie antérieure est remplie de tournure de cuivre grillée. Les diverses parties de ce tube peuvent être chauffées successivement à l'aide d'un fourneau à gaz. L'extrémité du tube de fer la plus voisine de la nacelle communique avec un tube en U rempli de ponce sulfurique, qui est précédé, lui-même, par un tube en U rempli de ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique.

A l'autre extrémité du tube métallique on peut ajuster un tube à ponce sulfurique pour recueillir l'eau qui proviendra de la combustion, puis un appareil de Liebig pour recueillir l'acide carbonique. Mais avant d'ajuster ces appareils pour l'analyse, on faisait passer à travers le tube métallique, partiellement chauffé, un courant d'air sec qui en enlevait les dernières traces d'humidité.

La combustion du graphite dans le courant d'air sec ne commençait que quand la nacelle était portée à une forte chaleur rouge. Lorsqu'elle était terminée, on retrouvait

dans la nacelle de platine les cendres, que l'on pesait et dont on examinait ensuite la nature.

L'analyse de ce graphite a donné :

Carbone	86,8
Hydrogène	0,5
Cendre.............	12,6
	99,9

La proportion d'hydrogène est très-notable; elle ne peut pas provenir des appareils, comme on a pu facilement s'en convaincre par une expérience semblable, faite à blanc, c'est-à-dire sans combustion de graphite. La cendre est une argile très-peu ferrugineuse. On peut croire que la proportion de 12,6 pour 100 est assez grande pour altérer la chaleur spécifique trouvée; mais la correction est facile, parce que les argiles cuites ont sensiblement la même composition chimique et, par suite, des chaleurs spécifiques peu différentes.

J'ai déterminé la chaleur spécifique d'une argile réfractaire, cuite à la température d'un four à porcelaine; j'ai trouvé ainsi :

$$\log M = 2,6571678.$$

Valeur en eau de la corbeille en laiton.... 0,732.

P.........	$78^{gr},01$	$92^{gr},89$
p.........	0,732	0,732
T	$99^{\circ},70$	$99^{\circ},42$
t'	$13^{\circ},39$	$14^{\circ},34$
$\Delta\theta$........	$3^{\circ},0155$	$3^{\circ},5118$
C	0,1940	0,1939

Moyenne = 0,1940.

La chaleur spécifique de l'argile cuite diffère donc à peine de celle du graphite.

Les argiles qui composent les cendres des graphites na-

turels renferment des proportions variables d'oxyde de fer, et souvent du sable quartzeux ; néanmoins leurs capacités calorifiques diffèrent peu de celles de l'argile cuite sur laquelle j'ai fait les expériences précédentes, car la capacité calorifique du peroxyde de fer est 0,1669, et celle de l'oxyde de fer magnétique, qui existe surtout dans le graphite récemment calciné, est 0,1678.

Ainsi la présence des oxydes de fer diminuerait un peu la capacité calorifique du graphite.

L'existence du sable quartzeux la changerait à peine, car la chaleur spécifique du quartz est 0,1913.

On voit par là que la correction pour les 12,6 de cendres n'élèverait que d'une très-petite quantité la chaleur spécifique de ce graphite. Il est difficile de dire quelle est la modification apportée par les 0,5 d'hydrogène, car ce gaz existe évidemment dans le graphite à l'état de combinaison intime.

Deuxième échantillon de graphite du Canada.

Ce graphite est brillant, mais très-schisteux; les lames qu'on en tire avec la scie montrent les ondulations des couches et se rompent facilement. Ce graphite a été chauffé au rouge dans un creuset de platine. Les morceaux concassés sont placés dans une petite corbeille en fil de laiton pesant $17^{gr},76$ et valant en eau $1^{gr},668$.

	I.	II.
P...........	$92^{gr},31$	$89^{gr},93$
p...........	$1^{gr},668$	$1^{gr},668$
T...........	$99^{o},43$	$99^{o},43$
t'...........	$16^{o},19$	$15^{o},53$
$\Delta\theta$..........	$3^{o},9828$	$3^{o},9421$
C...........	0,20135	0,20262

Moyenne = 0,20198.

L'analyse de ce graphite a donné :

Carbone..........	76,35
Hydrogène........	0,70
Cendres..........	23,40
	100,45

Les cendres sont formées par une argile ferrugineuse; la surcharge de l'analyse vient probablement de ce que le fer est passé à l'état de peroxyde pendant le grillage. L'analyse donne pour ce graphite une quantité d'hydrogène encore plus grande que celle que nous avons trouvée pour le premier échantillon.

Si l'on fait pour ce graphite la correction probable pour les 23,40 pour 100 de cendres, on augmentera un peu la chaleur spécifique trouvée, laquelle devient 0,204 environ.

Troisième échantillon de graphite du Canada.

Ce graphite est à très-larges lames, brillantes, onctueuses au toucher, se coupant facilement au couteau. On aperçoit çà et là des pellicules ocreuses interposées. Pour séparer ces impuretés, on réduit les lames en fragments plus petits. On opère avec la corbeille en fil de laiton.

	I.	II.
P..........	106^{gr},33	105^{gr},52
p..........	1^{gr},668	1^{gr},668
T..........	99°,43	99°,43
t'..........	15°,91	16°,14
$\Delta\theta$..........	4°,3342	4°,2917
C..........	0,19135	0,19091

Moyenne = 0,19113.

L'analyse a donné :

Carbone..........	98,56
Hydrogène........	1,34
Cendres..........	0,20
	100,10

Ce graphite renferme encore plus d'hydrogène que les deux précédents. Par contre, il ne laisse que des traces de cendres qui sont presque entièrement formées par du sesquioxyde de fer.

Graphite naturel de Sibérie.

Ce graphite est à grains très-fins, brillant et ayant l'apparence d'une grande pureté. On le calcine au rouge avant de le soumettre à l'expérience. On le réduit en petits fragments que l'on dispose dans la corbeille de laiton.

	I.	II.
P...........	$59^{gr},39$	$58^{gr},74$
p...........	$1^{gr},668$	$1^{gr},668$
T...........	$99^{o},46$	$99^{o},43$
t'...........	$12^{o},46$	$13^{o},64$
$\Delta\theta$...........	$2^{o},7892$	$2^{o},6851$
C...........	0,20043	0,19715

Moyenne = 0,19879.

Ce graphite a donné à l'analyse :

Carbone...........	89,51
Hydrogène........	0,60
Cendres...........	10,40
	100,51

Les cendres sont très-ferrugineuses, ce qui explique la surcharge indiquée par l'analyse. J'ai reconnu que la cendre est formée à peu près de deux tiers d'argile et d'un tiers d'oxyde de fer magnétique (1); sa chaleur spécifique moyenne serait donc environ 0,186, et la chaleur spécifique de ce graphite privé de cendres devient 0,200.

(1) Parce que le graphite a été préalablement calciné avant l'expérience.

Je réunis ici les chaleurs spécifiques que j'ai trouvées pour les diverses variétés de graphites naturels.

Graphite du Canada, premier échantillon....	0,1986
» deuxième échantillon...	0,2019
» troisième échantillon...	0,1911
Graphite de Sibérie.....................	0,2000

Ces valeurs diffèrent très-peu de celle que j'ai trouvée anciennement (0,2019) sur un graphite naturel dont j'ignorais la provenance.

Graphite préparé artificiellement par la décomposition, à haute température, des gaz hydrocarbonés.

Dans l'usine à goudron de la Compagnie Parisienne du Gaz, on a cherché à se débarrasser d'une partie des huiles lourdes dont on n'avait pas le placement, en les décomposant par la chaleur. On en retire ainsi un gaz très-éclairant et de nouvelles huiles volatiles, riches en benzine. On fait tomber d'une manière continue, et en quantité réglée, l'huile lourde à la tête de gros tuyaux de terre ou de fonte, chauffés à une très-haute température dans un four à réverbère. L'huile se volatilise; la plus grande partie se décompose en produits variables suivant la température dans les différentes régions des tuyaux. Des couches épaisses d'un graphite, souvent complétement métalloïde, se forment sur les parois des tuyaux; les condenseurs recueillent des huiles lourdes, fortement chargées de naphtaline; plus loin, des huiles légères renfermant beaucoup de benzine; enfin une grande quantité d'un gaz beaucoup plus éclairant que le gaz de houille se rend dans un gazomètre.

Des fragments choisis de ce graphite ont été concassés en morceaux de la grosseur d'un pois, puis chauffés pendant deux heures dans un creuset à une forte chaleur

blanche. Le graphite a été ensuite lavé à l'eau, puis calciné au rouge dans un creuset de platine.

On pouvait espérer que le graphite, ainsi traité, ne contiendrait pas d'hydrogène. Néanmoins l'analyse a donné :

Carbone...........	96,97
Hydrogène........	0,76
Cendres...........	0,40
Azote et perte......	1,87
	100,00

Ce graphite renferme donc autant d'hydrogène que les graphites naturels.

La petite quantité de cendres se composait seulement d'oxyde de fer.

Le graphite, en petits fragments, a été placé dans une corbeille en fil de laiton pesant $18^{gr},72$ et correspondant à $1^{gr},760$ d'eau.

	I.	II.	III.
P........	$82^{gr},43$	$99^{gr},90$	$101^{gr},50$
p........	$1^{gr},760$	$1^{gr},760$	$1^{gr},760$
T........	$99^{o},18$	$99^{o},03$	$99^{o},36$
t'........	$13^{o},34$	$13^{o},07$	$12^{o},98$
$\Delta\theta$.......	$3^{o},6562$	$4^{o},3363$	$4^{o},4606$
C.......	0,1974	0,1961	0,1970

Moyenne = 0,1968.

Cette chaleur spécifique diffère peu de celle des graphites naturels.

En résumé, les analyses très-précises de M. Cloëz prouvent que les graphites naturels et les graphites artificiels contiennent une proportion notable d'hydrogène. Je vais dire maintenant quelles sont les circonstances qui m'avaient porté à penser qu'il devait en être ainsi.

J'ai fait construire en 1856, à la Manufacture impériale de Sèvres, des étuis ou casettes d'une composition particu-

lière; elles étaient destinées à contenir et à préserver les pièces de porcelaine dans nos fours de cuisson, mais de plus à les maintenir constamment dans une atmosphère réduisante. Ces casettes étaient fabriquées avec une pâte formée de 0,8 d'argile et de 0,2 de graphite provenant des cornues du gaz. Elles ont été cuites préalablement dans nos fours, à un fort feu de dégourdi.

J'ai essayé d'abord l'emploi de ces étuis graphiteux à la cuisson des porcelaines blanches. Les piles formées par ces étuis ont été disposées dans nos fourneaux de cuisson au milieu des piles de notre fabrication courante; le feu a été conduit comme à l'ordinaire. Après le défournement, les pièces contenues dans les étuis graphiteux sont sorties absolument noires; l'émail et même la pâte étaient remplis de soufflures qui prouvaient un dégagement gazeux. Évidemment il y avait eu transport de carbone sur les pièces, et la réduction produite par les gaz carburés attaquait même les éléments de la pâte.

J'ai conclu de ce fait que le feu de dégourdi, même très-prolongé, n'avait pas suffi pour débarrasser le graphite des produits hydrocarbonés qu'il contenait; mais je pouvais supposer que ces produits avaient été chassés entièrement par la haute température, très-prolongée, que les étuis avaient subie au grand feu du four à porcelaine.

Je replaçai de nouvelles porcelaines blanches crues dans les mêmes étuis, et je les fis passer à la cuisson suivante. Les porcelaines sortirent aussi noires et aussi boursouflées d'ampoules que celles de la première cuisson. Bref, j'ai fait passer par dix cuissons successives les mêmes étuis graphiteux chargés de nouvelles porcelaines blanches, et les porcelaines sont toujours sorties complétement noires et couvertes d'ampoules.

J'ai chauffé au milieu d'un étui graphiteux des barres de fer méplat maintenues à une distance de 5 à 6 centimètres des parois de l'étui, dans un de nos fours à porce-

laine. Les barres ont été transformées en acier, et leurs surfaces étaient couvertes d'ampoules.

Les mêmes barres aciéreuses ont été chauffées une seconde fois dans le même étui graphiteux. On les a retirées à l'état de fonte et affaissées en une seule masse.

Il faut conclure de là que le graphite des fours à coke retient avec une grande opiniâtreté, même à la plus haute température, des produits hydrocarbonés ou cyanurés qui se dégagent successivement sous l'influence d'une chaleur prolongée. Les analyses de M. Cloëz prouvent que l'hydrogène existe dans tous les graphites, même naturels, et quelques expériences que j'ai faites sur des graphites artificiels m'ont démontré clairement la présence de l'azote.

Chaleur spécifique des graphites débarrassés de leur hydrogène et des cendres.

Pour chasser l'hydrogène des graphites, il faut les chauffer au rouge pendant plusieurs heures dans un courant de chlore sec. Le graphite est réduit en fragments de la grosseur d'un pois; on en remplit un gros tube de porcelaine que l'on chauffe dans un fourneau à une forte chaleur, en y faisant passer un courant abondant de chlore sec. On reconnaît le dégagement d'acide chlorhydrique, de chlorure de silicium; des chlorures d'aluminium et de fer se condensent à l'extrémité du tube. L'opération doit durer quatre ou cinq heures. La matière refroidie est lavée d'abord avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau pure. Enfin on la calcine au rouge dans un creuset de platine.

J'ai soumis à ce traitement le troisième échantillon de graphite du Canada (p. 455) et le graphite provenant de la décomposition des huiles lourdes.

Graphite du Canada.

Ce graphite, traité par le chlore, a donné les résultats suivants dans une analyse faite par M. Cloëz.

$0^{gr},440$ de graphite ont donné :

Eau..............	0,000
Acide carbonique...	1,605
Cendre...........	0,003

Ainsi il est formé de carbone presque pur.

Voici les données de l'expérience sur la chaleur spécifique :

	I.	II.
P...........	$48^{gr},26$	$48^{gr},12$
p...........	$0^{gr},732$	$0^{gr},732$
T...........	$96°,46$	$99°,32$
t'...........	$15°,75$	$15°,69$
$\Delta\theta$..........	$1°,8722$	$1°,9078$
C...........	0,19530	0,20007

Moyenne = 0,1977

Graphite provenant de la décomposition des huiles lourdes.

Les résultats de l'analyse de M. Cloëz sur ce graphite traité par le chlore sont les suivants :

$0^{gr},629$ de graphite ont donné :

Eau.............	$0^{gr},022$
Acide carbonique..	$2^{gr},286$
Résidu ferrugineux.	0,005

D'après cela, le graphite renfermait encore un peu d'hydrogène, que le chlore n'était pas parvenu à expulser.

Voici les données des expériences pour déterminer la chaleur spécifique.

	I.	II.
P...........	84gr,54	86gr,69
p...........	0gr,732	0gr,732
T...........	99°,56	99°,42
t'...........	16°,16	16°,16
$\Delta\theta$..........	3°,2344	3°,3194
C...........	0,19967	0,20041

Moyenne = 0,2000

On voit que le traitement par le chlore, qui a enlevé presque complétement l'hydrogène contenu dans ces graphites, a modifié très-peu leur capacité calorifique.

RECHERCHES SUR LA CYANINE ET SES DÉRIVÉS SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE;

PAR M. SCHOENBEIN (1).

I. — De l'action de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène sur la cyanine.

On rencontrait, il y a quelques années, dans le commerce, une belle matière colorante bleue vendue par MM. Müller, de Bâle, sous le nom de *cyanine*, et qui, à cause de son peu de stabilité, ne rencontra qu'un écoulement restreint. Cette substance était obtenue par l'action de la soude sur la leucoline ($C^{18}H^7Az$) ou sur la lépidine ($C^{20}H^9Az$) ou sur un mélange de ces deux bases traité préalablement par l'iodure d'amyle; MM. Nadler et

(1) *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 4e Partie, page 189.

Merz ont assigné à cette substance la formule empirique $C^{56}H^{33}Az^2I$.

Cette base est très-sensible à l'action des acides qui décolorent sa solution alcoolique, mais les alcalis la colorent de nouveau.

L'ozone décolore cette substance beaucoup plus rapidement que cela n'a lieu pour l'indigo ou pour le tournesol. Lorsque l'on opère avec l'ozone obtenu par l'étincelle d'induction, on voit immédiatement se produire une raie blanche sur un papier imprégné de cette matière colorante bleue. Cette expérience a conduit l'auteur à en tenter d'autres. Si l'on traite par de l'ozone une teinture de cyanine, faite en ajoutant à de l'eau 5 pour 100 d'une solution alcoolique concentrée de ce corps, elle perd sa couleur et devient jaune-brunâtre; néanmoins, elle n'est pas détruite, comme le montrent les expériences suivantes. Un fragment de thallium métallique, plongé dans la teinture décolorée, la ramène au bleu; cette coloration est aussi provoquée par l'addition d'acide sulfureux, mais, dans ce cas, elle n'est que fugitive; les solutions d'acide arsénieux, d'hydrogène sulfuré, d'acide cyanhydrique et d'acide pyrogallique agissent comme l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'elles ne ramènent la couleur bleue de la cyanine que d'une manière passagère; cette coloration est au contraire permanente, lorsqu'on la provoque par le ferrocyanure de potassium, l'acide iodhydrique et l'iodure de potassium.

L'alcool, l'aldéhyde, l'acétone, ainsi que d'autres produits organiques volatils, en général les dissolvants de la cyanine, colorent de même la teinture de cyanine décolorée par l'ozone, pourvu que ces corps soient ajoutés en assez grande quantité, comme cela a du reste aussi lieu avec les alcalis.

Dans les cas où, par ces agents réducteurs, la coloration est permanente, l'addition d'acide sulfurique étendu la fait de nouveau disparaître, sauf le cas où l'on a employé l'acide

iodhydrique ou l'iodure de potassium, et, dans aucun cas, cette coloration n'est aussi intense qu'avant l'action de l'ozone sur la teinture de cyanine; son intensité est généralement augmentée par l'addition d'un alcali.

La faculté que possède la teinture de cyanine décolorée par l'ozone, de bleuir sous l'influence des agents réducteurs, se perd peu à peu à la lumière diffuse et même dans l'obscurité, et très-rapidement sous l'influence des rayons directs du soleil. Si l'on prolonge l'action des rayons solaires sur la teinture décolorée de cyanine, la coloration reparaît d'elle-même, pourvu qu'il n'y ait pas d'acide ou d'alcali libre en présence. La matière colorante qui apparaît dans ces circonstances n'est pas en solution dans la liqueur ; elle est en suspension et peut être recueillie sur un filtre; la liqueur filtrée est légèrement colorée en rouge-cerise, coloration qui disparaît par l'addition d'un acide et que les alcalis font de nouveau apparaître. Cette coloration spontanée sous l'influence des rayons solaires a lieu aussi, quoique beaucoup plus lentement, à la lumière diffuse.

La matière bleue retenue par le filtre est soluble dans l'alcool fort comme la cyanine elle-même, mais elle se distingue de cette dernière en ce que les acides ne la détruisent pas. En suspension dans l'eau et soumise à l'influence des rayons solaires, elle se transforme en une matière colorante rouge-cerise soluble dans l'eau.

Lorsque l'on prolonge l'action de l'ozone sur la teinture de cyanine, elle ne possède plus la faculté de se colorer sous l'influence des agents réducteurs, mais elle n'a pas perdu celle de se colorer sous l'influence de la lumière. Toutes ces expériences se font très-aisément avec du papier imprégné de cyanine. Il est encore à remarquer que la teinture de cyanine décolorée par l'ozone et additionnée d'acide sulfurique, colore en bleu l'empois ioduré et brunit l'acide pyrogallique, réactions qui indiquent la présence de nitrite d'ammoniaque.

Comment expliquer que, par l'action première de l'ozone, la teinture de cyanine se trouve décolorée et que cependant une portion de la cyanine n'est pas détruite? On peut admettre que la cyanine forme avec l'ozone une combinaison que les agents réducteurs, comme ceux cités plus haut, détruisent rapidement en s'emparant de l'ozone et en remettant la cyanine en liberté, et si, dans un grand nombre de cas, l'apparition de celle-ci n'est que fugitive, c'est qu'il se forme un acide libre, acide sulfurique ou acide arsénique, suivant le cas, et que la cyanine est décolorée par ces acides.

Quant à la coloration bleue qui est ramenée par les alcalis, il faut admettre que l'ozone en agissant sur la cyanine produit un acide qui forme avec une partie de celle-ci une combinaison incolore qui est décomposée par les bases; cela explique aussi pourquoi l'addition d'un alcali renforce la couleur bleue que les corps réducteurs font naître dans la teinture de cyanine décolorée par l'ozone; la cyanine mise en liberté par l'alcali s'ajoute à celle mise en liberté par l'agent réducteur et renforce ainsi la teinte bleue produite par celui-ci en décomposant la combinaison incolore de cyanine et d'ozone.

Cette combinaison ozonée est analogue à l'essence de térébenthine dite ozonée, qui renferme de l'oxygène à l'état d'antozone, et surtout au gaïac bleui qui peut être envisagé comme une combinaison d'ozone et de résine. Cette dernière combinaison se distingue de la cyanine ozonée en ce qu'elle est colorée en bleu tandis que la résine est incolore, et que celle-ci au contraire est incolore et dérive d'une matière colorée.

Les deux combinaisons incolores de cyanine qui résultent de l'action de l'ozone sur la cyanine disparaissent en même temps sous l'influence de la lumière; il est probable qu'elles agissent l'une sur l'autre en produisant un composé incolore inaltérable dans l'obscurité, mais qui, sous l'in-

fluence des rayons solaires, se transforme en une matière colorante bleue, distincte de la cyanine elle-même, et qui par une action prolongée de la lumière produit une matière colorante rouge.

Si la cyanine libre est rapidement détruite par l'ozone, il n'en est pas de même de ses combinaisons avec les acides forts; ainsi un papier imprégné de cyanine et plongé dans de l'acide sulfurique étendu a besoin d'une exposition de plusieurs heures dans une atmosphère d'ozone pour que les alcalis ne ramènent plus la couleur bleue masquée par l'acide, tandis qu'un papier imprégné de cyanine libre perd au bout d'un temps beaucoup plus court la faculté de se colorer par les agents indiqués plus haut. Cependant, même en présence d'un acide, une partie de la cyanine se trouve instantanément modifiée par l'ozone, comme le montrent les expériences suivantes.

Si l'on agite dans une atmosphère chargée d'ozone un mélange incolore de 2 volumes d'eau aiguisée d'un millième d'acide sulfurique, et de 1 volume de solution alcoolique concentrée de cyanine, ce mélange se trouble fortement et il s'en sépare des flocons bruns, ressemblant au kermès, qu'on peut recueillir sur un filtre et laver à l'eau. Cette matière brune se colore en bleu par les alcalis et par les agents réducteurs et cette coloration bleue est de nouveau masquée par les acides; il est probable que cette coloration est due à de la cyanine régénérée. La matière brune perd à la lumière cette faculté de coloration. Mise en suspension dans l'eau et agitée avec de l'ozone, elle est détruite et ne peut plus être ramenée au bleu. Elle se dissout dans l'hydrogène sulfuré et dans l'acide sulfureux, en donnant une liqueur incolore qui est bleuie par les alcalis et de nouveau décolorée par les acides. Ces réactions font supposer que le corps brun renferme de la cyanine à l'état de combinaisons ozonée et acide.

L'ozone combiné, par exemple dans le bioxyde de

plomb, agit comme l'ozone libre sur la cyanine. Ainsi, si l'on agite une centaine de grammes de teinture de cyanine avec 1 gramme d'oxyde puce de plomb, il y a décoloration presque immédiate. La liqueur filtrée incolore que l'on obtient ainsi jouit de toutes les propriétés mentionnées pour la cyanine décolorée par l'ozone libre : coloration par les agents réducteurs et par les alcalis, perte de cette propriété par l'insolation, et transformation en une matière bleue différente de la cyanine, puis en une matière rouge, par l'action prolongée des rayons du soleil.

Les peroxydes d'hydrogène, de baryum, etc., c'est-à-dire ceux que M. Schœnbein nomme *antozonides*, agissent tout autrement que le peroxyde de plomb, le permanganate de potasse, etc., c'est-à-dire les *ozonides*; ils ne décolorent pas la teinture de cyanine.

M. Schœnbein a fait voir autrefois que le deuxième équivalent d'oxygène des antozonides agit comme l'ozone libre ou comme celui des ozonides lorsqu'ils sont soumis à l'action des sels ferreux solubles; qu'on peut par ce moyen bleuir l'empois ioduré d'amidon ou décolorer l'indigo par de l'eau ne renfermant que des traces de peroxyde d'hydrogène. Il a pensé que les antozonides se comporteraient d'une manière analogue vis-à-vis de la cyanine, si l'on faisait intervenir un sel ferreux; l'expérience a justifié cette prévision. De la teinture de cyanine qui n'est pas décolorée par de l'eau oxygénée l'est immédiatement par l'addition d'une goutte de sulfate ferreux, et la solution incolore possède toutes les propriétés de la teinture décolorée par l'ozone. Il est inutile d'ajouter que le sulfate ferreux pur, employé seul, ne produit aucune action sur la cyanine.

Le pouvoir colorant intense de la cyanine (de l'eau qui en renferme $\frac{1}{10000000}$ est encore notablement colorée) en fait un réactif très-sensible de l'eau oxygénée. Seulement, dans ce cas, il faut, si l'on veut reconnaître d'une manière certaine la présence de petites quantités d'eau oxygénée,

30.

que le liquide dans lequel on veut la rechercher ne renferme pas trace d'acide libre, même d'acide carbonique, car cela suffirait pour produire une décoloration.

II. — De l'action de l'oxygène ordinaire sur la cyanine.

Lorsque l'on introduit dans deux flacons d'oxygène, l'un sec, l'autre humide, des bandes de papier imprégnées de cyanine, l'une parfaitement sèche, l'autre mouillée, et qu'on expose les deux flacons aux rayons directs du soleil, on voit qu'au bout de quarante à cinquante minutes la bande humide est entièrement décolorée, tandis que la bande sèche est restée inaltérée; il faut même plusieurs jours pour que cette dernière soit décolorée. De semblables bandes de papier placées dans l'oxygène humide, dans l'obscurité, peuvent se conserver pendant plusieurs semaines sans altération sensible; ces faits montrent l'influence de l'eau et de la lumière sur la cyanine. La teinture de cyanine se comporte comme les bandes de papier imprégnées de ce corps; seulement, dans ce cas, on observe des phénomènes qui passent inaperçus quand on opère avec des bandes de papier.

Un mélange de 100 grammes d'eau et de 5 grammes d'une solution alcoolique concentrée de cyanine, agité pendant quelques minutes au soleil dans un flacon de 2 litres, plein d'oxygène, se trouve parfaitement décoloré, et la liqueur filtrée ne conserve qu'une très-faible teinte bleuâtre; la couleur bleue n'est plus ramenée par les corps réducteurs et très-faiblement par les alcalis, mais, sous l'influence des rayons solaires, elle se colore de nouveau en bleu, et la nouvelle matière colorante, différente de la cyanine, est identique avec celle dont il a déjà été question plus haut.

M. Schœnbein a déjà fait voir que l'eau oxygénée prend naissance dans un grand nombre d'oxydations en présence

de l'eau ; cette production a lieu aussi lors de l'oxydation de la cyanine par l'oxygène ordinaire, comme on peut s'en convaincre en ajoutant de l'empois ioduré d'amidon et du sulfate ferreux à la teinture de cyanine décolorée par l'oxygène ; il se forme immédiatement de l'iodure d'amidon bleu.

On a vu plus haut que les acides forts retardent beaucoup l'action de l'ozone sur la cyanine ; cette influence se manifeste encore plus vivement dans l'action de l'oxygène ordinaire sur la cyanine. Ainsi, des bandes de papier imprégnées de cyanine décolorée peuvent rester plusieurs heures dans l'oxygène insolé, sans perdre la propriété de se colorer en bleu par les alcalis. Lorsque l'action a lieu dans ces conditions, il n'y a pas formation d'eau oxygénée.

Contrairement à l'action des acides, les alcalis hâtent beaucoup la destruction de la cyanine par l'oxygène ; ainsi, des bandes de papier imprégnées de cyanine et de potasse faible sont complétement et irrémissiblement décolorées par une exposition de trois ou quatre minutes dans l'oxygène insolé, tandis qu'il faut trois quarts d'heure pour la décoloration complète d'un papier imprégné de cyanine pure. Dans l'obscurité, le papier imprégné de cyanine et de potasse se conserve inaltéré.

On peut conclure de ces expériences :

1° Que l'oxygène sec n'agit que lentement sur la cyanine, au soleil ;

2° Que, dans l'obscurité, l'oxygène, même humide, n'a que peu d'action sur la cyanine ;

3° Que l'oxygène humide et insolé la décolore énergiquement ;

4° Que la teinture de cyanine, ainsi décolorée, contient une substance qui, sous l'influence prolongée de la lumière, donne une matière colorante bleue différente de la cyanine et susceptible elle-même de fournir finalement une matière colorante rouge ;

5° Que, lors de l'action de l'oxygène insolé sur la tein-

ture de cyanine, il se forme de petites quantités d'eau oxygénée ;

6° Que les acides retardent beaucoup l'action destructrice de l'oxygène insolé sur la cyanine, et que, dans ce cas, il n'y a pas d'eau oxygénée formée ;

7° Enfin, que les alcalis accélèrent, au contraire, l'altération de la cyanine par l'oxygène insolé.

L'action de l'oxygène ordinaire sur la cyanine peut s'expliquer par la polarisation qu'il éprouve ; l'ozone, pour lequel la cyanine a une grande affinité, comme on l'a vu plus haut, se porte sur la matière colorante, tandis que l'antozone se porte sur l'eau, avec laquelle il a une grande tendance à s'unir, pour former de l'eau oxygénée ; cette action est donc comparable à la combustion lente du phosphore, dans laquelle il y a aussi production de peroxyde d'hydrogène, et, en général, à presque toutes les oxydations lentes en présence de l'eau. En partant de cette considération, ce n'est pas l'oxygène ordinaire qui décolore la cyanine, mais l'ozone qui prend naissance sous l'influence des rayons solaires, en sorte que l'action est toujours la même, qu'elle soit provoquée par l'ozone libre, par l'ozone combiné ou par celui qui résulte de la polarisation de l'oxygène ordinaire.

Quant au retard que les acides font éprouver à l'action de l'oxygène insolé sur la cyanine, cela tient sans doute à ce que la cyanine, étant en combinaison, a moins de tendance à s'unir à l'ozone, pour former la cyanine ozonée, et, par conséquent, à agir sur l'oxygène ordinaire, pour le polariser et l'ozoniser ; c'est ce qui a lieu d'une manière frappante avec l'essence de térébenthine, qui, combinée à l'acide chlorhydrique, ne possède plus non plus la propriété de polariser l'oxygène, elle qui, cependant, la possède à un si haut degré, à l'état de liberté.

Les alcalis, au contraire, comme on l'a vu, hâtent beaucoup la décoloration de la cyanine ; ce phénomène rappelle

tout à fait l'oxydation de l'acide pyrogallique dans les mêmes conditions.

Il est probable que le blanchiment des toiles, qui, comme on le sait, se fait très-rapidement au soleil, est la suite d'un phénomène tout semblable à celui de la décoloration de la cyanine sous l'influence de l'oxygène insolé, et cette dernière expérience se fait si promptement, qu'elle peut très-bien se faire dans un cours, pour démontrer l'influence de l'oxygène, de la lumière et de l'humidité sur la décoloration et le blanchiment.

Il est plus que probable que l'action destructive de ces agents ne porte pas seulement sur les matières colorantes, mais qu'elle s'étend à toutes les matières végétales ou animales. Aussi observe-t-on que celles-ci sont beaucoup plus vite détruites dans les pays tropicaux, où la chaleur se joint à l'intensité des rayons solaires.

III. — Action du chlore sur la cyanine.

L'action du chlore sur la cyanine a une grande analogie avec celle de l'ozone. Des bandes de papier imprégnées de cyanine se décolorent très-promptement dans une atmosphère même fort peu chargée de chlore; mais, contrairement à ce qui a lieu pour la plupart des matières colorantes, la cyanine n'éprouve pas une décomposition complète; car, plongées dans une atmosphère d'ammoniaque, d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, les bandes décolorées se colorent de nouveau en bleu (avec ce dernier gaz, la coloration n'est que momentanée); cette coloration disparaît immédiatement en présence d'un acide; ce qui indique bien que le papier renfermait encore de la cyanine inaltérée. Dans l'obscurité, les bandes de papier peuvent se conserver pendant des heures entières dans le chlore sans perdre la faculté de redevenir bleues sous l'influence de l'ammoniaque. Si on ne les laisse pas en contact avec le

chlore plus longtemps qu'il ne faut pour les décolorer, la coloration bleue reparaît très-promptement par l'exposition au soleil, mais elle est toujours moins intense que primitivement.

Ces phénomènes s'observent mieux si l'on remplace les bandes de papier par de la teinture de cyanine. Si l'on verse, goutte à goutte, dans cette teinture de l'eau de chlore exempte d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, elle est susceptible de reprendre cette couleur sous l'influence des agents réducteurs : thallium métallique, hydrogène sulfuré, acide arsénieux, etc., ou sous l'influence des alcalis. Cette faculté de coloration disparaît, peu à peu, et cela d'autant plus vite que la lumière est plus vive ; et cette altération est accompagnée de la production d'une matière jaunâtre qui trouble la liqueur et qui disparaît de nouveau d'autant plus rapidement que la lumière est plus intense, comme cela a lieu pour la teinture décolorée par le bioxyde de plomb. Mais, même lorsque la liqueur a perdu la propriété de virer au bleu par les agents réducteurs, elle n'a pas perdu celle de bleuir sous l'influence prolongée des rayons solaires, par suite de la production de la matière bleue différente de la cyanine et dont il a déjà été plusieurs fois question.

De même que la présence des acides retarde l'action de l'ozone sur la cyanine, de même font-ils par l'action du chlore. Lorsque l'on ajoute de l'eau de chlore à de la cyanine décolorée par de l'acide sulfurique étendu, on obtient un précipité ayant la couleur du kermès, qui devient plus pâle et finit par disparaître de nouveau complétement par l'addition d'une plus grande quantité de chlore. Si l'on n'a pas ajouté plus de chlore qu'il n'en faut pour produire le précipité, on obtient une liqueur qui, filtrée, est incolore, mais qui bleuit très-énergiquement par l'addition d'un alcali, coloration qui disparaît de nouveau au contact des acides, indice certain que la liqueur renferme de la cyanine

inaltérée. On voit que l'action du chlore sur la cyanine est en tout point semblable à celle de l'ozone.

M. Schœnbein envisage le chlore comme de l'acide chlorhydrique ozoné (peroxyde de murium), de même que le peroyde de plomb est de l'oxyde de plomb ozoné; l'un et l'autre, au contact de la cyanine, lui abandonnent de l'ozone; le chlore, dans ce cas, perdant de l'ozone, donne de l'acide chlorhydrique qui, de son côté, opère la décoloration d'une partie de la cyanine qui se trouve en présence. Si l'on envisage le chlore comme un corps simple, il faut admettre que de l'eau est décomposée et que l'oxygène qui en provient est à l'état d'ozone, puisqu'il se combine à la cyanine, ce qui paraît tout à fait invraisemblable à M. Schœnbein. Le brome agit comme le chlore sur la cyanine; il en est de même des vapeurs d'acide hypoazotique.

IV. — Action de l'acide sulfureux sur la cyanine.

On connaît l'énergie avec laquelle l'acide sulfureux agit sur la plupart des matières colorantes organiques, notamment sur les matières colorantes rouge et bleue du sang, mais que ces matières colorantes ne sont pas décomposées, mais seulement combinées à l'acide sulfureux, et que l'on peut les régénérer en se débarrassant de l'acide sulfureux, soit en le chassant par un acide plus fort, soit en l'oxydant (par l'ozone, l'essence ozonée, l'oxygène insolé, le chlore, etc.), soit encore en le décomposant (par l'acide sulfhydrique, par exemple).

Comme la couleur de la cyanine est masquée par les acides, mais non détruite, il n'est point étonnant que l'acide sulfureux se comporte de même. Une bande de papier imprégnée de cyanine se décolore instantanément lorsqu'on la plonge encore humide dans du gaz acide sulfureux, mais elle reprend tout aussi vite sa couleur lorsqu'on l'expose à

l'air; on peut ainsi répéter successivement cette expérience un grand nombre de fois. Cela tient évidemment à ce que l'acide sulfureux n'est uni que très-faiblement à la matière colorante, et qu'il la quitte par une exposition à l'air, de même que du papier de tournesol, rougi par de l'acide carbonique, reprend peu à peu sa couleur bleue.

Si, au lieu de plonger la bande de papier dans du gaz acide sulfureux, on la plonge dans un mélange de ce gaz et d'oxygène, au soleil, la décoloration est tout aussi rapide; mais le papier ne se colore plus lorsqu'il revient à l'air et a besoin pour cela de la présence d'un alcali, car la cyanine n'est plus masquée par de l'acide sulfureux, mais bien par l'acide sulfurique formé. Si l'on n'agit pas sous l'influence des rayons directs du soleil, le papier ne perd qu'après quelques jours d'exposition dans le mélange gazeux la propriété de se colorer de nouveau à l'air libre.

La différence qu'on observe dans l'action de ces mélanges, dans l'obscurité et au soleil, tient à l'influence de la lumière sur l'action chimique qu'exerce l'oxygène ordinaire en présence de l'eau; dans le cas actuel, cette influence porte sur l'oxydation de l'acide sulfureux, qui est très-rapide sous l'influence des rayons solaires, et beaucoup plus lente à la lumière diffuse.

V. — Emploi de la cyanine comme réactif des acides et des alcalis.

On a vu dans le commencement de ce Mémoire combien la cyanine est sensible à l'action des acides solubles et avec quelle facilité la teinture de cyanine est décolorée dans cette circonstance; comme les acides, même les plus faibles, possèdent cette propriété, et comme, d'un autre côté, le pouvoir colorant de la cyanine est très-intense, c'est-à-dire que des traces très-faibles de cette substance produisent encore une coloration sensible, on comprend que cette

substance est très-propre à reconnaître la présence de petites quantités d'acide libre. Inversement, comme la teinture de cyanine décolorée par un acide se colore immédiatement de nouveau au contact des bases solubles, la présence de celles-ci à l'état de liberté peut être facilement reconnue par l'emploi de ce liquide. Cette réaction est si sensible, qu'elle peut même servir à reconnaître la présence de l'oxyde de plomb, oxyde qui pourtant est si peu soluble.

Pour l'emploi de la cyanine comme réactif des acides, il faut dissoudre une partie de cyanine cristallisée dans 100 parties d'alcool; quant à la liqueur incolore employée pour reconnaître la présence des bases solubles, le mieux est d'employer un mélange de 1 volume de la liqueur bleue précédente avec 2 volumes d'eau renfermant un millième d'acide sulfurique.

VI. — Sur quelques phénomènes optiques et capillaires relatifs à la cyanine.

De l'eau renfermant de la cyanine masquée par un acide possède la propriété remarquable de bleuir par l'ébullition et de se décolorer de nouveau par le refroidissement; mais pour que ce phénomène puisse être observé, il faut que la liqueur contienne autant de cyanine qu'en peut décolorer l'acide libre qui est en présence; les acides qui se prêtent le mieux à cette expérience sont les acides faibles, comme les acides carbonique, valérianique, gallique, butyrique, etc. Lorsque l'on insuffle de l'air des poumons dans une teinture de cyanine, celle-ci se décolore, mais la coloration reparaît par l'ébullition, et, si celle-ci a été prolongée, la liqueur reste colorée parce que tout l'acide carbonique a été expulsé. Si l'on emploie de l'acide butyrique, la liqueur colorée par l'ébullition se décolore par refroidissement et peut de nouveau se colorer par l'ébullition. La même liqueur, placée dans un mélange réfrigérant, com-

mence par se prendre en glace incolore : mais, à mesure que la température s'abaisse, elle se colore, et à — 25 ou — 30 degrés, elle est bleu foncé. Si on laisse de nouveau cette glace s'échauffer, l'inverse a lieu, et à quelques degrés au-dessous de zéro, la glace est de nouveau tout à fait incolore et finit par se liquéfier en un liquide pareillement incolore qui possède la propriété de bleuir par l'ébullition. La présence de certains sels, comme les chlorures, iodures et bromures alcalins, empêche la coloration de la glace. Si l'on emploie des acides énergiques, comme l'acide sulfurique, ces phénomènes ne se produisent que peu ou point. Il est assez difficile d'expliquer ces phénomènes. Pour ce qui est de la coloration de la liqueur par l'ébullition, elle est due sans doute à ce que la combinaison d'acide et de cyanine a une tendance à se dédoubler, surtout lorsque l'acide est un acide faible. Ce phénomène est tout à fait semblable à celui que présente l'iodure d'amidon. Mais il est plus difficile de concevoir pourquoi la coloration apparaît aussi par un abaissement considérable de température; il faudrait peut-être l'attribuer à la grande tendance que possède la cyanine à cristalliser ; en effet, une solution sulfurique incolore de cyanine dépose peu à peu des cristaux microscopiques bleus de la cyanine.

Certains corps simples, comme on sait, changent facilement de couleur avec la variation de la température : le soufre et le brome en sont des exemples; quelques corps composés jouissent de la même propriété, sans que l'on puisse admettre pour cela qu'ils éprouvent une décomposition ; il serait possible que les phénomènes que présentent les solutions acides de cyanine soient du même ordre.

Malgré les progrès considérables accomplis dans différentes branches de l'optique, on a peine encore à se rendre compte des phénomènes de coloration que présentent les corps ; ainsi nous ne connaissons pas les raisons qui font que l'argent est blanc, l'or jaune, le cuivre rouge; qui font

que le soufre, qui est incolore à une très-basse température, est jaune à la température ordinaire et rouge à une température élevée; ni pourquoi des corps incolores donnent des composés colorés et des corps colorés des combinaisons incolores. Ce sont des faits qui nous surprennent parce que nous ne pouvons les expliquer, mais certainement nous pouvons espérer d'en connaître un jour la cause. Cette connaissance serait pour la Chimie théorique d'une importance capitale.

M. Schœnbein a fait, il y a quelques années, la remarque que différentes substances dissoutes dans le même liquide peuvent être absorbées et transportées avec des vitesses différentes par les substances capillaires, notamment par le papier à filtrer, et que cette propriété peut servir à opérer la séparation de ces substances. A ce point de vue, les solutions de cyanine rendues incolores par les acides sulfurique, phosphorique, etc., présentent des faits curieux. Si l'on suspend au-dessus d'une semblable solution une bande de papier à filtrer, dont la partie inférieure plonge dans le liquide, on remarque bientôt que la bande de papier qui est en dehors présente trois zones dont la supérieure est incolore et n'est occupée que par de l'alcool aqueux, sans traces d'acide ni de cyanine; la zone moyenne est fortement colorée en bleu et contient de la cyanine exempte d'acide; la zone inférieure est incolore et contient de la solution de cyanine. L'expérience peut se faire encore plus simplement en laissant tomber une goutte de liqueur sur une feuille de papier à filtrer; la goutte s'étend et forme trois anneaux concentriques dont celui du milieu seul est coloré en bleu.

VII. — Sur la photocyanine.

On a vu plus haut que la cyanine peut donner, sous l'influence de la lumière, une substance bleue qui en diffère en ce que sa solution alcoolique n'est pas décolorée par les

acides; c'est à cette substance que M. Schœnbein donne le nom de *photocyanine*.

La photocyanine se distingue encore de la cyanine en ce qu'elle n'est que très-lentement modifiée par l'ozone. Ainsi, une bande de papier colorée par une solution alcoolique de photocyanine, plongée dans une atmosphère d'ozone, ne s'y décolore complétement qu'au bout de vingt-cinq à trente minutes, tandis que quelques secondes suffisent pour décolorer un papier imprégné de cyanine; mais une fois la photocyanine décolorée par l'ozone, on ne peut la faire réapparaître par aucun moyen, ce qui montre qu'elle est complétement détruite. Il ne faudrait pas conclure de cette action lente de l'ozone sur la photocyanine que celle-ci présente plus de stabilité que la cyanine elle-même, et que par conséquent elle serait applicable dans les arts, car la lumière agit sur elle très-promptement, même en l'absence de l'oxygène, pour la transformer, ainsi qu'on l'a vu plus haut, en une matière rouge-cerise soluble dans l'eau et que les acides décolorent.

L'action du chlore sur la photocyanine est très-remarquable. Lorsque, dans une solution de photocyanine, on n'ajoute pas plus d'eau de chlore qu'il n'en faut pour faire disparaître la coloration bleue, et qu'elle ne conserve plus qu'une faible teinte violacée, les agents réducteurs, acide arsénieux, acide sulfureux, etc., rétablissent instantanément la couleur primitive qui persiste en présence des acides. Les alcalis bleuissent de même la liqueur décolorée en la faisant passer d'abord par le violet. Les métaux rétablissent de même, plus ou moins vite, la couleur de la photocyanine. Si dans la liqueur décolorée par le chlore on plonge un barreau de thallium, la couleur reparaît peu à peu; le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, le cuivre, le bismuth finement pulvérisés, agissent de même, ainsi que les métaux précieux, parmi lesquels l'éponge de platine se distingue par la rapidité de son action.

La teinture de photocyanine, décolorée par le chlore, reprend lentement sa couleur dans l'obscurité sans la présence d'agents chimiques, plus rapidement à la lumière diffuse, et très-vite, c'est-à-dire au bout de vingt-cinq à trente secondes, sous l'influence des rayons solaires directs. La couleur bleue reparaît de même par la simple ébullition de la liqueur, sans le concours de la lumière ou d'aucun agent chimique. Quel que soit le moyen employé pour rétablir la couleur de la photocyanine, le chlore peut de nouveau la décolorer sans que les propriétés ci-dessus soient anéanties.

Tous ces faits donnent à penser que le chlore forme avec la photocyanine une combinaison incolore et qu'il s'y trouve dans un état de mobilité particulier, qu'il est apte à passer de cette combinaison dans une autre, comme le montre l'action des métaux et des autres corps réducteurs, qui n'agissent en somme dans cette circonstance qu'en s'assimilant le chlore.

L'action de la lumière sur la teinture décolorée de photocyanine s'explique par celle qu'elle exerce sur le chlore en présence de l'eau, en admettant que le chlore, dans sa combinaison avec la photocyanine, se comporte comme le ferait du chlore libre, ce qui se peut, vu la facilité avec laquelle le chlore quitte cette combinaison. Le chlore donc, sous l'influence de la lumière, forme de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène ainsi mis en liberté agirait sur une portion de photocyanine en la décomposant. (D'après M. Schœnbein, ce n'est pas l'oxygène de l'eau qui serait mis en liberté, mais bien celui du chlore, regardé par lui comme du peroxyde de murium). Ceci explique facilement pourquoi la couleur régénérée de photocyanine, décolorée par le chlore, est moins intense que la couleur primitive, et qu'après plusieurs opérations successives sur la même teinture, la couleur finit par disparaître irrévocablement, c'est-à-dire que toute la photocyanine se trouve détruite.

Quant au rétablissement de la couleur par l'ébullition de la teinture, il peut s'expliquer comme celui provoqué par la lumière.

Le brome agit comme le chlore sur la photocyanine.

Pour obtenir la photocyanine, M. Schœnbein prépare une teinture de cyanine en ajoutant 10 parties d'une solution alcoolique de 1 pour 100 de cette matière colorante à 100 parties d'eau, et fait agir sur cette teinture, à la température ordinaire, 4 parties de bioxyde de plomb; au bout de quelques secondes la liqueur est décolorée, il la filtre et l'expose aux rayons directs du soleil. Dans cette circontance, la liqueur commence par jaunir et se trouble, puis elle redevient claire et finalement bleue; au bout de vingt-cinq à trente minutes d'une forte insolation, il faut recueillir sur un filtre double la photocyanine formée et exposer de nouveau la liqueur filtrée au soleil; il se forme une nouvelle quantité de photocyanine qu'on ajoute à la première. Après cinq ou six opérations semblables, la liqueur ne fournit plus de photocyanine, mais est colorée en rouge-cerise par suite de l'altération d'une partie de celle qui a pris naissance : c'est pour éviter cette altération qu'il est bon de soustraire à l'influence de la lumière, par des filtrations successives, la photocyanine à mesure qu'elle se forme.

VIII. — Sur la photoérythrine.

La teinture de photocyanine, agitée dans une atmosphère chargée d'ozone, se décolore, quoique beaucoup moins vite qu'une teinture, également chargée, de cyanine. Cette teinture, ainsi décolorée, se conserve complétement incolore dans l'obscurité; mais, sous l'influence de la lumière directe du soleil, elle rougit, et, après une demi-heure d'insolation, elle présente une belle coloration rouge : cette coloration n'a pas besoin de la présence de l'oxygène pour

se développer. La liqueur est complétement claire et, par conséquent, la matière colorante ainsi formée est soluble dans l'eau. M. Schœnbein lui donne provisoirement le nom de *photoérythrine*, en raison de sa couleur et de son mode de formation.

Les alcalis ne paraissent pas modifier la couleur de la solution de photoérythrine; mais les acides sulfurique ou chlorhydrique, même très-étendus, l'affaiblissent et la font virer au violet. L'ozone décolore la photoérythrine aussi rapidement que la cyanine. La liqueur ainsi décolorée reste telle dans l'obscurité; mais, sous l'influence des rayons solaires, la couleur rouge ne tarde pas à revenir, quoique moins intense qu'avant l'action de l'ozone, ce qui semble indiquer qu'une partie de la photoérythrine a été détruite par cet agent. Si l'on fait agir à plusieurs reprises de l'ozone sur la même liqueur, la couleur ne revient plus au soleil, toute la matière colorante étant détruite.

Il est probable que le produit qui se forme par l'action de l'ozone sur la photoérythrine est une combinaison de ces deux corps, et que, sous l'influence de la lumière, l'ozone combiné, agissant sur une partie de la photoérythrine, la détruit, et le reste se trouvant alors libre se manifeste par sa couleur rouge. Cette combinaison est analogue à celle de l'ozone avec la résine de gaïac, combinaison qui est bleue et qui devient incolore sous l'influence du soleil, par suite sans doute d'une action profonde de l'ozone sur une partie de la résine.

La liqueur de photoérythrine, décolorée par l'ozone ou par le bioxyde de plomb, ne se colore pas par l'addition des agents réducteurs, acide sulfureux, hydrogène sulfuré, etc.

On a vu plus haut que la photocyanine, soumise à l'action de la lumière, donne une liqueur rouge-cerise, même en l'absence de l'oxygène; cette liqueur rouge, ou brune si elle est concentrée, est décolorée par les acides, mais les

alcalis rétablissent la couleur rouge. Si l'on agite cette liqueur dans une atmosphère d'ozone, elle se colore presque instantanément en jaune brunâtre; la couleur rouge n'est ramenée ni par les alcalis ni dans l'obscurité; mais si on l'expose dans cet état à l'action du soleil, elle se trouble d'abord sans changer de couleur, puis redevient claire, et finit par reprendre une belle nuance rouge-cerise qui disparaît par les acides et reparaît par les alcalis. Agitée dans de l'ozone, elle se décolore de nouveau et peut de nouveau se colorer au soleil, quoique plus faiblement. Après plusieurs actions successives de l'ozone et de la lumière, toute la matière colorante est détruite et on ne peut plus la faire apparaître par aucun moyen.

Il est possible que cette matière rouge-cerise soit identique avec la pyroérythrine, et qu'elle soit simplement accompagnée d'un corps brun qui en modifie un peu la couleur.

Tous ces faits concernant la cyanine, la photocyanine et la photoérythrine font ressortir l'importance de ce groupe de composés et l'intérêt qu'ils offrent au chimiste. Il serait utile, dit M. Schœnbein, qu'un chimiste expérimenté étudiât ces corps au point de vue de leur composition, afin d'établir les rapports de composition qui unissent ces corps. Un des faits les plus remarquables est la combinaison incolore formée par le chlore, cet agent doué d'affinités si énergiques, avec la photocyanine, corps doué d'une grande instabilité.

IX. — De l'influence de l'eau sur l'activité chimique de l'ozone.

La présence de l'eau est indispensable pour que les affinités de l'ozone puissent s'exercer. Ainsi, tous les corps qui, sous l'influence de l'ozone humide, sont rapidement oxydés, peuvent rester inaltérés dans une atmosphère ozonée privée d'humidité par l'acide sulfurique : tels sont le

protoxyde de thallium, le thallium métallique, l'argent, l'arsenic, le sulfure de plomb, l'iodure de potassium, le cyanure jaune, les sels manganeux, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, les matières colorantes organiques, le tannin, les acides gallique et pyrogallique, la résine de gaïac. L'eau est tout aussi nécessaire aux oxydations produites par l'ozone combiné dans les ozonides, par exemple dans le bioxyde de plomb. Ceux-ci, en effet, ne peuvent transformer l'acide sulfureux, par exemple, en acide sulfurique, qu'à la condition qu'il y ait de l'eau en présence. L'hydrogène sulfuré, qui est si vivement décomposé par un grand nombre de combinaisons oxygénées, notamment par le permanganate de potasse, ne l'est point en l'absence de l'eau; ainsi le permanganate de potasse anhydre, quelque divisé qu'il soit, n'agit en aucune façon sur le gaz hydrogène sulfuré rigoureusement sec.

L'influence de l'eau dans ces circonstances est jusqu'à présent inexplicable; elle ne peut guère être attribuée à la solubilité de l'ozone dans l'eau, solubilité qui peut être considérée comme nulle, et qui mettrait cet agent en contact plus intime avec les corps oxydables en présence.

M. Schœnbein pense que certaines actions du chlore, notamment la destruction des matières colorantes organiques par ce corps, actions qui n'ont lieu qu'avec l'intervention de l'eau, doivent être comparées aux actions exercées par l'ozone, actions qui ont aussi besoin du concours de l'eau; mais il ne pense pas qu'il faille les attribuer à une décomposition de l'eau par le chlore.

ÉTUDE SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ARSÉNIFÈRE DU COMMERCE ;

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU,
Professeur de Chimie à l'École des Sciences appliquées de Rouen.

Depuis l'emploi des pyrites de fer dans la fabrication de l'acide sulfurique, on sait que la teneur de cet acide en arsenic a beaucoup augmenté, et, par une conséquence fort naturelle, les produits industriels préparés avec le vitriol ont vu également s'élever la proportion du principe arsenical qu'ils peuvent entraîner. Tel est principalement le cas pour l'acide chlorhydrique. Mais le nombre très-restreint des dosages auxquels l'arsenic de cet acide a été soumis, et surtout leur discordance, puis la contradiction non moins grande des chimistes les plus distingués relativement à l'état sous lequel cet arsenic s'y rencontre, et enfin l'inefficacité ou la complication de la seule méthode connue pour le purifier, étaient autant de raisons qui militaient en faveur d'un nouvel examen de la question. C'est ce que j'ai essayé d'accomplir dans le Mémoire que j'ai l'honneur de publier aujourd'hui.

Mon travail, exécuté dans le laboratoire de Chimie de l'École des Sciences de Rouen, se divise en trois parties qui correspondent chacune à un des problèmes suivants :

1° *Déterminer la teneur de l'acide chlorhydrique du commerce en arsenic ;*

2° *Préciser la forme sous laquelle l'arsenic y existe ;*

3° *Donner une nouvelle méthode simple et rapide de purification de l'acide muriatique arsénifère du commerce.*

I. — Détermination de la teneur de l'acide chlorhydrique en arsenic.

Pour résoudre cette question, je songeai d'abord à la méthode ordinaire de dosage de l'arsenic à l'état de sulfure, par sa précipitation à l'aide de l'hydrogène sulfuré; mais les nombres assez peu concordants que j'obtins, la lenteur des manipulations et surtout le peu de sensibilité de cette méthode me la firent bien vite abandonner (1). J'y substituai avec avantage un nouveau procédé fondé sur le pouvoir réducteur de l'hydrogène arsénié vis-à-vis du nitrate d'argent, et déjà employé avec succès par M. Lassaigne pour apprécier qualitativement l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. On sait, en effet, qu'en présence de ce sel d'argent, l'hydrogène arsénié passe subitement à l'état d'eau et d'acide oxygéné, en même temps que de l'argent métallique se précipite.

Il m'a semblé que ce dépôt d'argent pouvait être proportionnel à la quantité d'arsenic réagissant à l'état d'hydrure gazeux, et qu'il suffisait d'en apprécier le poids par la méthode volumétrique de Gay-Lussac ou de Mohr pour connaître aussitôt celui de l'arsenic correspondant.

Basée sur ce principe, ma méthode devait donc comprendre les phases suivantes :

1° La conversion de l'arsenic en hydrogène arsénié;

2° L'absorption de l'hydrogène arsénié par le nitrate d'argent titré;

3° Son évaluation en chlorure d'arsenic d'après l'argent

(1) En traitant l'acide chlorhydrique du commerce étendu de son volume d'eau par l'hydrogène sulfuré, une partie de ce gaz est décomposée et il se précipite du soufre qui s'ajoute au sulfure d'arsenic et de fer. De là la nécessité, après avoir expulsé le gaz sulfuré par un courant d'hydrogène et avoir laissé reposer le précipité pendant douze heures, de le recueillir sur un double filtre taré, de le peser après dessiccation et de le traiter de nouveau par l'ammoniaque pour dissoudre le sulfure d'arsenic, dont on apprécie le poids par différence.

précipité, c'est-à-dire d'après l'argent manquant à la dissolution métallique titrée.

Voici la manière de procéder :

On commence par mesurer 1 décilitre de l'acide commercial arsénifère et à verser dedans quelques gouttes de permanganate de potasse, jusqu'à ce que l'acide se colore nettement en rose. Cette addition du manganate a pour but de détruire l'acide sulfureux qui existe presque toujours dans les acides muriatiques du commerce et dont la présence entraverait ultérieurement la conversion du principe arsenical en hydrogène arsénié. En même temps, l'arsenic de l'acide passe au maximum d'oxydation.

Après ce traitement, l'acide commercial est introduit par fractions dans un petit appareil à hydrogène formé d'une éprouvette à pied de 150 centimètres cubes environ de capacité dont le bouchon donne passage, suivant l'usage ordinaire, à deux tubes, l'un vertical et l'autre courbé à angle droit. Ce dernier, d'un plus large diamètre (environ $0^m,013$), est dans sa partie verticale, qui ne dépasse pas $0^m,20$ de longueur, rempli de fragments de soude caustique ou de chaux vive maintenus entre deux gros tampons d'amiante. Sous l'influence du zinc non arsénifère (environ 35 grammes) mis d'avance avec un peu d'eau dans l'appareil à hydrogène, l'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement d'hydrogène qui réduit l'acide arsénique et le transforme en hydrogène arsénié. Ce gaz est immédiatement absorbé par 2 ou 3 centimètres cubes d'une dissolution de nitrate d'argent étendue de 2 ou 3 fois son volume d'eau et contenue dans un tube fermé par un bout, large de $0^m,014$, long de $0^m,360$, et qui communique avec un tube semblable renfermant le même volume de la dissolution de nitrate d'argent titrée destinée à retenir les traces du principe arsenical qui auraient pu échapper à l'action du premier tube. En général, cependant, l'absorption de l'hydrogène arsénié est instantanée. Il est même rare que la

dissolution métallique du deuxième tube éprouve une altération quelconque (1). Il faut, pour qu'il en soit autrement, que l'hydrogène se dégage avec une rapidité extraordinaire ou que la liqueur du premier tube se trouve épuisée.

La liqueur d'argent peut être neutre ou faiblement acide; celle que j'emploie contient, par centimètre cube, $0^{gr},0305$ d'argent, précipitant $0^{gr},010$ de chlore ou $0^{gr},0165$ de chlorure de sodium.

On la titre ayant et après l'action de l'hydrogène arsénié, avec une dissolution de sel marin qu'on verse dans le tube même où se fait l'absorption de l'arsenic par le nitrate d'argent (2). Le chlorure d'argent se dépose rapidement par l'agitation (procédé Gay-Lussac). La liqueur salée doit contenir environ $1^{gr},65$ de sel par litre d'eau. En opérant toujours dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en employant à la fois 2 ou 3 centimètres cubes de la dissolution d'argent dans chaque tube et avec des liqueurs arsenicales dont la teneur en arsenic variait du simple au double, l'expérience m'a montré que l'appauvrissement de la liqueur métallique en argent précipitable par le chlorure de sodium sous l'influence de l'hydrogène arsénié était proportionnelle à l'arsenic réagissant.

Toutefois, les auteurs n'étant pas d'accord sur le résultat de la réduction du nitrate d'argent par l'hydrogène

---

(1) Il est vrai que quelques chimistes, entre autres M. Brunner, prétendent que l'hydrogène pur réduit seul le nitrate d'argent. J'avoue n'avoir pas eu l'occasion d'observer ce phénomène, du moins dans les limites de durée de mes expériences et dans les conditions où je me suis placé. Cependant, comme d'autres gaz que l'hydrogène arsénié, par exemple l'hydrogène phosphoré, sulfuré, antimonié, réduisent les sels d'argent, il est bon de se tenir en garde contre ces causes d'erreurs, en essayant préalablement à blanc le zinc, s'il était suspect, avec de l'acide chlorhydrique pur, et autant que possible dans les mêmes conditions de lumière et de chaleur.

(2) Cependant, quand le dépôt d'argent est trop abondant, il y a avantage à jeter la liqueur sur un tout petit filtre de 2 à 3 centimètres de hauteur et à le laver avec une vingtaine de centimètres cubes d'eau, y compris le lavage des tubes.

arsénié, puisque les uns croient à une formation d'acide arsénique (Lassaigne, d'après MM. Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*), et les autres à une production d'acide arsénieux ou d'arsénite d'argent, selon les quantités respectives d'argent et d'arsenic (H. Rose, *Chimie analytique*), j'ai cru devoir déterminer directement par l'expérience la quantité d'argent que pouvait précipiter un poids donné d'arsenic une fois transformé en hydrogène arsénié.

En effet, en ajoutant à 100 d'acide chlorhydrique fumant et exempt d'arsenic $0^{gr},009$ de chlorure d'arsenic ($AsCl^3$) sous forme de dissolution chlorhydrique titrée d'acide arsénieux, et soumettant cet acide arsénifère à l'action du zinc pur, on a trouvé les résultats suivants :

Nitrate d'argent neutre titré pour absorber l'hydrogène arsénié : $2^{cc} = 0^{gr},061$ Ag $= 0^{gr},020$ Cl	avant $AsH^3 = 23^{cc},0$ Na Cl titré (1) après $AsH^3 = 14^{cc},7$ »
D'où liqueur salée dont l'argent équivalent a été soustrait au nitrate d'argent normal par AsH^3........................	$8^{cc},3$ équivalant à $0^{gr},009$ $AsCl^3$.

D'où 1 centimètre cube de l'eau salée représente $0^{gr},0011$ de chlorure d'arsenic $AsCl^3$.

Une deuxième expérience fournit un résultat semblable (2).

(1) C'est-à-dire la quantité d'eau salée nécessaire pour précipiter à l'état de chlorure tout l'argent de la liqueur titrée.

(2) Toutefois, si, la proportion d'arsenic ne variant pas, on augmentait du triple la quantité d'argent, les résultats ne seraient plus concordants. Exemple :

100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique contenant $0^{gr},009$ de chlorure d'arsenic et traités dans l'appareil de Marsh ont fourni de l'hydrogène arsénié qu'on a absorbé par 6 centimètres cubes d'argent. Le titrage de la dissolution métallique a donné $0^{gr},0174$ de chlorure d'arsenic au lieu de $0^{gr},009$. C'est que, dans ce cas, outre l'argent réduit, il se précipite aussi de l'arsénite d'argent, qui paraît moins soluble dans le nitrate en excès que dans l'eau pure. Cet inconvénient ne s'observe pas, au contraire, quand les 6 centimètres cubes de la dissolution d'argent sont étendus d'une quantité suffisante d'eau.

En répétant l'expérience avec une quantité double de chlorure d'arsenic, on retrouve l'excédant d'arsenic, en le calculant d'après les titrages précédents.

Ainsi :

	I.	II.
Chlorure d'arsenic mis dans 100 cent. cubes d'acide chlorhydrique pur............	$0^{gr},009$	$0^{gr},0180$
Chlorure d'arsenic trouvé..............	$0^{gr},009$	$0^{cc},0175$
Différence.........	$0^{gr},000$	$0^{gr},0005$

Même résultat avec ou sans addition de permanganate de potasse dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionnés d'arsenic.

Exemple :

	Avec permanganate.	Sans permanganate.
Chlorure d'arsenic mis dans 100 cent. cubes d'acide chlorhydrique pur............	$0^{gr},0180$	$0^{gr},0180$
Chlorure d'arsenic trouvé..............	$0^{gr},0177$	$0^{gr},0180$
Différence.........	$0^{gr},0003$	$0^{gr},0000$

Même résultat avec de l'acide arsénifère additionné d'acide sulfureux et ensuite de permanganate de potasse jusqu'à l'apparition du rose persistant.

Exemple :

Chlorure d'arsenic mis	$0^{gr},0090$
Chlorure d'arsenic retrouvé ...	$0^{gr},0088$
Différence........	$0^{gr},0002$

Au contraire, perte énorme d'arsenic avec le même acide rendu sulfureux et sans addition de permanganate.

Exemple :

Chlorure d'arsenic mis	$0^{gr},0090$
Chlorure d'arsenic retrouvé ...	$0^{gr},0010$
Différence........	$0^{gr},0080$

Enfin, résultats toujours satisfaisants du dosage de l'arsenic dans un acide du commerce inconnu, avant comme après une addition connue d'arsenic.

Exemple :

Chlorure d'arsenic trouvé dans 100 cent. cubes d'un acide commercial arsénifère à composition inconnue	sans addition d'arsenic ...... =	$0^{gr},00306$
	avec addition de $0^{gr},009$ $AsCl^3$ =	$0^{gr},01260$
	Différence représentant l'arsenic ajouté =	$0^{gr},00954$
	Chlorure d'arsenic ajouté =	$0^{gr},00900$
	Différence =	$0^{gr},00054$

En comparant, sous le rapport de la sensibilité et de la célérité, ce procédé volumétrique avec l'ancienne méthode de dosage de l'arsenic, à l'état de sulfure, on reconnaît bien vite les avantages du premier de ces procédés sur le second.

Dans un acide hydrochlorique auquel on avait ajouté par demi-litre $0^{gr},018$ de chlorure arsenical, on a trouvé :

	Chlorure d'arsenic.
Par la méthode des volumes.................	0,01766
Par la méthode de la pesée à l'état de sulfure (1).	0,020

Toutefois les résultats de ce procédé de dosage ne sont exacts qu'autant que la détermination de l'arsenic d'un

(1) Voici les détails :

Liquide employé = 400 centimètres cubes.

Poids du mélange de soufre et de sulfure recueillis sur filtres tarés....................................	$0^{gr},024$
Poids du résidu insoluble après le lavage à l'ammoniaque.	$0^{gr},013$
D'où sulfure d'arsenic dissous........	$0^{gr},011$

correspondant à $0^{gr},0162$ de chlorure d'arsenic. Soit, pour 500 centimètres cubes de liquide, chlorure d'arsenic trouvé = $0^{gr},020$. Mais il faut ajouter que l'on a exécuté ce dosage en opérant sur 400 centimètres cubes de la liqueur totale, tandis que la détermination de l'arsenic par la liqueur d'argent n'a été effectuée que sur 100 centimètres cubes de la même liqueur arsénifère.

acide commercial s'accomplit dans les mêmes conditions de volume des liqueurs que le titrage direct de la dissolution d'argent avec une quantité connue de chlorure d'arsenic dilué dans 1 volume déterminé d'eau ou d'acide.

L'exemple suivant montre l'erreur que l'on peut commettre en s'écartant de cette prescription.

	CHLORURE D'ARSENIC		
	Mis.	Trouvé.	Pertes.
	gr	gr	gr
En opérant sur 100^{cc} d'acide pur.	0,018	0,0175	0,0005
En opérant sur 100^{cc} d'acide additionné de 300^{cc} d'eau..........	0,018	0,130	0,0050

Ainsi, les diverses épreuves synthétiques auxquelles j'ai soumis mon procédé de dosage de l'arsenic dans les acides chlorhydriques du commerce ayant fourni des résultats satisfaisants, il m'a été possible de me livrer en toute sûreté à la détermination du principe arsenical des différents échantillons commerciaux que j'ai pu me procurer. Mes résultats sont insérés dans le tableau suivant :

CHLORURE D'ARSENIC CONTENU DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DU COMMERCE.

DÉSIGNATION DES ACIDES.	CHLORURE D'ARSENIC $AsCl^3$ par litre d'acide.	CHLORURE D'ARSENIC $AsCl^3$ par kilog. d'acide.
	gr	gr
Acide chlorhydrique marquant 21 dégrés Baumé, de l'une des fabriques des environs de Rouen; 1864.	0,0306	0,0262
Acide de même provenance, mais d'une autre livraison....................................	0,0345	0,0295
Acide à 21 degrés, de même provenance et prélevé dans la première bonbonne, en tête de l'appareil le plus près du four à décomposition du sel; 1864....	0,0320	0,0274
Acide à 21 degrés, prélevé au même instant dans la 26e bonbonne suivante............	0,0810	0,0694
Acide moyen provenant du mélange d'une fraction de toutes les touries........................	0,0305	0,0261
Acide purifié, vendu comme non arsénifère par une maison de Paris..................	0,0050	0,0043
Acide commercial d'une fabrique du département...	0,0620	0,0531
Acides de même provenance rouennaise, mais pris à des phases différentes de la fabrication (acide pyriteux, sel d'Orient):		
Acide de la première phase (calcination du mélange jusqu'à l'état pâteux dans la cuvette en fonte, température peu élevée) : dans les touries les plus rapprochées de la source du gaz chlorhydrique.	0,0381	0,0327
dans les touries les plus éloignées de ladite source.......................	0,0910	0,,780
Acide de la deuxième phase (calcination, dans un four à une température élevée, de la masse pâteuse, mélange de bisulfate et de sel marin), acide à degré faible....................................	0,0200	0,0171
Acide condensé dans les tuyaux qui conduisent le gaz acide de sa source aux vases à condensation....	0,0322	0,0276
Acide d'origine anglaise	traces	traces
Soit, en moyenne........	0,040 (1)	0,0355

(1) Dans l'extrait de mon Mémoire inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, cette moyenne s'élevait à 0 gr.,1; des dosages ultérieurs plus nombreux et plus parfaits m'ont conduit à modifier cette donnée primitive.

Mes devanciers dans cette question avaient trouvé :

	Chlorure d'arsenic par kilogr.
	gr
Acide analysé par Dupasquier (1841) (1)	1,830
» par MM. Filhol et Lacassin (1863) (2)	2,194
Autre acide » »	4,057
Autre acide » »	9,304

En admettant seulement le résultat moyen de mes analyses, on voit, d'après la production française de cet acide, estimée annuellement par M. Payen à environ 70 millions de kilogrammes, qu'il est versé chaque année dans la circulation, depuis la substitution des pyrites au soufre de Sicile, la masse de 2000 à 3000 kilogrammes de chlorure d'arsenic, en grande partie disséminés sous forme occulte et à l'état de produits variés dans les pharmacies, les laboratoires de chimie, les ateliers du teinturier et de l'indienneur, dans les distilleries de grains, ainsi que dans les fermes.

On comprend donc l'intérêt que devait présenter la recherche d'un procédé simple de purification de cet acide, pouvant à la fois le débarrasser d'un agent toxique fort dangereux et rendre disponible pour l'industrie une matière, l'arsenic, actuellement perdue, et dont l'un des composés, l'acide arsénique, est fort recherché en ce moment pour la préparation de certaines matières colorantes extraites du goudron.

La question semblait même prendre un certain caractère d'urgence par les inconvénients qu'offrent les méthodes générales de purification usitées jusqu'à ce jour, et à l'aide desquelles on concentre dans un faible volume de l'acide

(1) Dupasquier, Mémoire sur la présence de l'arsenic dans certains acides chlorhydriques du commerce.

(2) Filhol et Lacassin, Note sur les quantités d'arsenic contenues dans les acides du commerce, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XLII, p. 402.

pur (1) tout l'arsenic de l'acide ordinaire. Ces inconvénients étaient d'autant plus graves que l'acide chlorhydrique est, on le sait, fréquemment employé dans les opérations de chimie légale, surtout pour rechercher l'antimoine et l'arsenic. Enfin, l'exactitude des essais du manganèse et des chlorures décolorants avec la liqueur chlorométrique de Gay-Lussac, la recherche et le dosage de l'acide phosphorique par le procédé du Conservatoire des Arts et Métiers, peuvent être compromis en employant de pareils acides arsénifères, quoique purifiés.

Cette urgence d'un procédé nouveau pour débarrasser l'acide du commerce de l'arsenic qu'il contient était même aussi commandée par l'inefficacité ou la complication de la seule méthode spéciale de purification indiquée dans les traités de purification les plus récents.

C'est, en effet, en distillant de l'acide muriatique, après en avoir précipité le produit arsenical sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de baryum, qu'on recommande de le purifier. Mais, outre que l'acide recueilli contient du soufre, il renferme encore souvent de petites quantités d'arsenic dont on ne peut le priver par des distillations répétées. Cela provient de la décomposition même qu'éprouve le sulfure d'arsenic sous l'influence d'une grande masse d'acide chlorhydrique chaud. Il faut donc, avant de le distiller, le séparer du sulfure insoluble par voie de filtration, ce qui exige en général beaucoup de temps, et encore le produit distillé contient-il toujours du soufre.

Sans doute, quand on dispose de grandes quantités d'acide sulfurique non arsénifère, aucune préparation n'est plus sûre que celle de l'acide chlorhydrique pur; mais

---

(1) Dans un litre d'acide fumant préparé en absorbant par l'eau distillée le gaz chlorhydrique fourni par plusieurs litres d'acide ordinaire chauffés à l'ébullition, il m'est arrivé de doser jusqu'à $0^{gr},501$ de chlorure d'arsenic.

quand on ne se trouve pas dans ces conditions, ce qui est le cas le plus général, la production d'un assez grand volume de vitriol privé d'arsenic ne laisse pas que d'être délicate, malgré la simplicité du procédé recommandé par M. Regnault au nom d'une Commission de l'Académie des Sciences (Rapports sur divers Mémoires relatifs à l'emploi de l'appareil de Marsh dans les recherches de médecine légale, au nom d'une Commission composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault et Regnault, rapporteur, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XII, p. 1076), et que dans ces derniers temps MM. Bussy et Buignet ont régularisé par d'ingénieuses observations dont j'ai eu l'occasion de constater toute l'exactitude. D'ailleurs on sait que 98 (2 équiv.) de vitriol ne dégagent que 37 (1 équiv.) d'acide chlorhydrique. On voit donc par ce qui précède que la préparation de l'acide chlorhydrique pur méritait un nouvel examen.

II. — État sous lequel l'arsenic se trouve dans l'acide chlorhydrique du commerce.

Avant de rechercher un moyen de purification de l'acide arsénifère, il était nécessaire de s'assurer sous quelle forme se trouvait l'arsenic dans cet acide, d'autant plus que les auteurs sont loin d'être d'accord sur cette question. Les uns admettent que l'acide commercial contient de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, opinion justifiée pour ainsi dire par les travaux de Gay-Lussac sur l'essai des chlorures décolorants, et dans lesquels l'illustre chimiste considère sa liqueur chlorométrique comme une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux (Gay-Lussac, H. Rose, MM. Pelouze et Fremy, *Traités de Chimie*, art. Acide chlorhydrique). Les autres, au contraire, supposent le principe arsenical comme s'y trouvant à l'état de chlorure (Dupasquier, Mémoire déjà cité; Berzélius, MM. Mala-

GUTI et WURTZ, *Traités de Chimie*, art. ACIDE CHLORHYDRIQUE).

En présence d'aussi grandes contradictions, le doute était permis, et c'était à l'expérience seule de le dissiper.

D'ailleurs, en discutant les observations de Dupasquier, on voit qu'elles ne prouvent pas que l'arsenic soit à l'état de chlorure dans l'acide commercial; elles indiquent seulement que c'est sous cette forme qu'il y arrive et qu'il en sort ensuite quand on distille l'acide. Mais comme le chlorure d'arsenic, au contact de l'eau, se transforme en acide arsénieux et en acide chlorhydrique, on devait se demander si, au moment de la condensation de l'acide dans l'eau lors de sa fabrication, le chlorure d'arsenic ne pouvait pas éprouver cette métamorphose et rester composé oxygéné dans l'acide froid pour redevenir chlorure sous l'influence de la chaleur. Le savant chimiste de Lyon montre, en effet, que de l'acide arsénieux ajouté à de l'acide muriatique qu'on distille passe entièrement dans les produits condensés, où il n'a pu se rendre qu'à l'état de chlorure.

La question à résoudre était donc de savoir si dans l'acide muriatique du commerce l'arsenic se rencontrait à la température ordinaire sous forme d'acide arsénieux ou de chlorure, le problème ayant été résolu par Dupasquier pour l'acide chaud. Dans cette intention, j'ai soumis à une évaporation dans le vide sec, obtenu avec des fragments de soude fondue, et à la température de + 15 degrés, de l'acide chlorhydrique arsénifère concentré ou faible. Le résidu fixe, assayé à l'appareil de Marsh ou par l'hydrogène sulfuré, ne m'a jamais offert de traces d'arsenic.

En dissolvant, dans un volume donné d'acide chlorhydrique non arsénifère, un poids connu d'acide arsénieux, je n'ai jamais pu également retrouver d'arsenic dans le résidu de l'évaporation dans le vide sec à + 15 degrés. Donc l'arsenic s'était dégagé sous forme de chlorure.

Exemple :

Tare de la capsule	16gr,583
Acide arsénieux employé	0gr,050
Acide muriatique fumant ajouté	7cc
Poids de la capsule et du résidu fixe après l'évaporation	16gr,585
A déduire le poids de la capsule	16,583
D'où résidu fixe non arsénifère	0,002

Le résultat est encore le même quand on opère avec de l'acide dilué; mais si l'on fait usage d'une proportion d'acide arsénieux supérieure à celle que l'acide chlorhydrique peut dissoudre, l'excédant de l'arsenic non dissous se retrouve dans le résidu fixe; et il passe à la distillation dans le vide, sous forme de chlorure, une quantité d'arsenic proportionnelle à l'hydracide.

Exemple :

Acide arsénieux pulvérisé	0,05
Acide chlorhydrique non arsénifère	1cc
Eau	6cc
Résidu fixe retrouvé	0,012
D'où acide arsénieux volatilisé	0,038

Il n'y a donc pas de doute possible sur la conversion de l'acide arsénieux en chlorure par la simple dissolution à froid dans l'acide muriatique. A cet égard, l'acide arsenical se comporte vis-à-vis de l'hydracide comme un véritable oxyde métallique. C'est donc à l'état de chlorure ($AsCl^3$) que l'arsenic existe dans les acides chlorhydriques du commerce préparés avec du vitriol arsénifère. Ce point une fois établi, il s'agissait de savoir par quel moyen rapide et sûr on pourrait séparer l'acide chlorhydrique de son impureté arsénifère. Ce procédé est très-simple quand on peut se contenter d'un acide faible. Il suffit de faire bouillir

dans un matras à fond plat l'acide impur jusqu'à réduction aux $\frac{2}{3}$ du volume primitif : tout l'arsenic disparaît avec le tiers réduit en vapeur. L'acide résidu ne contient plus que les impuretés fixes (telles que sulfates, acide sulfurique, chlorures), dont on se débarrasse, si nécessité il y a, par les procédés ordinaires.

Pour obtenir, au contraire, de l'acide concentré, on doit rendre fixe son arsenic et en séparer le gaz chlorhydrique par la distillation. On atteint ce but en transformant le chlorure d'arsenic volatil en acide arsénique fixe par un courant de chlore dégagé au sein même du liquide muriatique, comme le prouvent les expériences ci-dessous et comme l'explique l'équation qui les suit.

Expérience faite à chaud. — On sature directement de chlore, ou indirectement par l'addition d'une petite quantité de chlorate de potasse, de l'acide chlorhydrique très-arsénifère. On fait bouillir. Le gaz chlorhydrique recueilli dans l'eau fournit un acide fumant ne contenant pas de traces d'arsenic, même à l'appareil de Marsh (on a soin de le dépouiller du chlore qu'il peut contenir), tandis que l'acide résidu évaporé à siccité, repris par l'eau et neutralisé par l'ammoniaque, fournit un précipité rouge-brique par l'azotate d'argent. Même résultat avec une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux.

Expérience faite à froid. — On a évaporé dans le vide sec une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux et de chlorate de potasse faite dans les proportions suivantes :

Acide arsénieux.....	$0^{gr},05$	devant fournir acide chlorhydrique.....	$0^{gr},058$	
Chlorate de potasse..	$0^{gr},05$	devant fournir chlorure de potassium..	$0^{gr},030$	
Acide chlorhydrique.	5^{cc}		$0^{gr},088$	ci. $0^{gr},088$
Poids du résidu fixe après évaporation dans le vide sec.....			$0^{gr},104$	
Humidité retenue par le résidu et chassée à l'étuve à 110 degrés.....			$0^{gr},020$	
D'où résidu fixe et sec obtenu.....			$0^{gr},084$	ci. $0^{gr},084$
		Différence.....		$0^{gr},004$

Le résidu fixe est déliquescent et précipite abondamment en rouge-brique par le nitrate d'argent ammoniacal.

On se rend d'ailleurs aisément compte du rôle oxydant (1) que joue le chlore vis-à-vis du chlorure d'arsenic par l'équation

$$\underbrace{2\,AsCl^3}_{\text{Chlorure d'arsenic.}} + 4\,Cl + 10\,HO = \underbrace{2\,AsO^5}_{\text{Acide arsénique}} + 10\,HCl.$$

Mais si nets que soient ces résultats, leur application dans la recherche d'une méthode de purification de l'acide arsénifère m'a néanmoins présenté de sérieuses difficultés. C'est qu'en effet, l'acide arsénique produit peut, à la suite d'une ébullition avec l'acide chlorhydrique, passer de nouveau à l'état de chlorure volatil (2). On n'évite cet incon-

(1) Nous avons tenu ici à copier fidèlement les données de l'expérience. Mais il se pourrait que la réaction du chlore fût plus compliquée qu'elle ne paraît l'être en réalité. Il n'est pas impossible qu'il se forme un perchlorure d'arsenic encore inconnu ($AsCl^5$) correspondant à l'acide AsO^5, et que l'eau transformerait en ce dernier acide, de même que

$$AsCl^5 + 3\,HO = AsO^5 + 3\,HCl.$$

(2) Quoique l'existence du chlorure d'arsenic $AsCl^5$ correspondant à l'acide arsénique AsO^5 ne soit pas encore acceptée, il résulte d'un certain nombre

vénient qu'en opérant la distillation de l'acide arsénifère en présence d'un excès constant de chlore. Aussi, pour atteindre ce résultat d'une manière convenable et pour se débarrasser du chlore, faut-il faire usage d'appareils particuliers dont il me reste à donner la description détaillée.

III. — Purification de l'acide chlorhydrique arsénifère.

Préparation de l'acide faible. — Il suffit, comme on vient de le voir, de faire bouillir l'acide arsénifère du commerce dans une fiole à fond plat (1), jusqu'à réduction aux $\frac{2}{3}$ du volume primitif de l'acide faible; si on ne cherche pas à recueillir le gaz chlorhydrique qui se dégage, tout l'arsenic l'accompagne aisément sous forme de chlorure ($AsCl^3$), et le liquide qui reste dans la fiole n'est plus arsénifère. 3 litres d'acide du commerce, traités de cette manière, fournissent, en moins de trois heures, 2 litres d'acide faible privé d'arsenic. Au commencement de l'opération, le liquide bout vers 85 degrés, et quand tout le

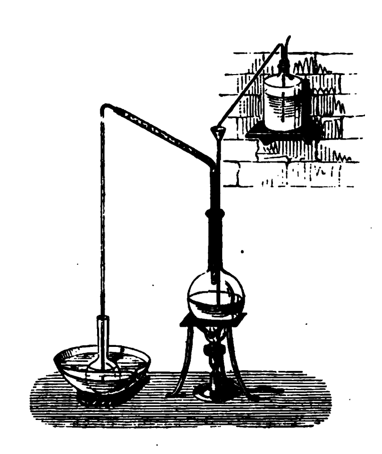
---

de faits, que j'ai eu l'occasion d'observer dans le cours de ce travail, que cette existence n'est pas douteuse pour moi. Parmi ces faits, le suivant me paraît significatif. Quand on fait bouillir de l'acide arsénique pur, mais surtout privé d'acide arsénieux, avec de l'acide hydrochlorique pur, il distille de l'arsenic avec le gaz chlorhydrique, mais sans aucun dégagement de chlore appréciable à l'indigo. Évaporé au bain-marie, ce mélange d'arsenic et d'acide forme un résidu qui précipite en rouge-brique par le nitrate d'argent ammoniacal : preuve de la présence de l'acide arsénique. En répétant l'expérience avec de l'acide arsénieux, on obtient un résidu qui, au contraire, précipite en jaune par le sel d'argent. Dans le premier cas, il a donc fallu que l'arsenic passe à la distillation sous forme de chlorure arsénique ($AsCl^5$), que l'eau a immédiatement changé en acide arsénique (AsO^5), tandis que dans le second cas le chlorure arsénieux produit s'est transformé en acide arsénieux (AsO^3) par la même influence.

(1) Depuis quelques années, on a remplacé complétement, dans mon laboratoire, les ballons ordinaires par des fioles à fond plat. Pour les chauffer au gaz, on a soin d'interposer entre elles et la flamme une plaque de tôle qui sert en même temps de support. La vapeur d'eau provenant de la combustion du gaz ne pouvant plus se déposer sur les fioles, ne les casse pas.

gaz est dégagé, l'hydrate chlorhydrique distille à 110 degrés. En substituant une cornue à la fiole et en mettant de côté le tiers, on peut recueillir, en prolongeant la distillation, presque la totalité des deux autres tiers de l'acide également purifié de ses impuretés fixes (sulfates, chlorures, acide sulfurique).

Préparation de l'acide fumant. Appareil intermittent. — L'appareil employé dans cette préparation se compose d'une fiole à fond plat de 6 litres de capacité, dans laquelle on verse tout d'abord 3 litres d'acide arsénifère additionné de $0^{gr},3$ de chlorate de potasse en poudre ($0^{gr},1$ par litre). On adapte ensuite au goulot de la fiole un bouchon percé de deux trous qui donnent passage, l'un à un tube de sûreté droit et fort, et l'autre à un tube d'un plus grand diamètre (diamètre des tubes à analyse organique), long de $0^{m},5$, et faisant pour ainsi dire office d'allonge verticale.



Ce tube-allonge est à peine effilé à sa partie inférieure. On le remplit de rognures de cuivre rouge très-fortement tassées (environ 100 grammes) jusqu'à $0^{m},07$ au-dessous de son orifice supérieur. On comble ensuite presque entièrement

l'intervalle vide avec de l'amiante ou du verre concassé. La plus grande partie de ce tube plonge dans le goulot de la fiole, de façon à présenter un grand développement de surface à l'action calorifique de la vapeur chlorhydrique. En traversant cette colonne métallique, le gaz acide se dépouille de son chlore et arrive pur dans l'eau destinée à le dissoudre. Ce tube-allonge est donc muni, à sa partie supérieure, d'un tube abducteur qui dirige le gaz dans le récipient. Le mode opératoire se comprend aisément. En portant l'acide à l'ébullition, on complète la transformation du chlorure d'arsenic en acide arsénique par la décomposition du chlorate de potasse; le chlore en excès est entraîné avec le gaz chlorhydrique humide à travers le cuivre, qui l'absorbe sans retenir l'acide, pour lequel son affinité est bien moins grande. Le chlorure de cuivre retombe dans la fiole, tandis que l'acide chlorhydrique gazeux va se condenser dans de l'eau distillée. Mais, comme il est important, ainsi qu'on l'a déjà vu, qu'il y ait toujours au sein de l'acide en ébullition un léger excès de chlore pour empêcher la décomposition de l'acide arsénique, on fait arriver par le tube de sûreté, qui ne doit plonger que de $0^m,03$ à $0^m,05$ dans le liquide, un courant constant d'acide chlorhydrique additionné de chlorate dans une proportion décuple de l'acide primitif, de manière à entretenir ainsi un léger excès de chlore, et à alimenter en même temps la fiole de gaz chlorhydrique (1). En général, la proportion d'acide liquide ainsi ajoutée doit être plus forte que celle qui passe à la distillation, de manière à augmenter sensiblement le niveau du liquide en ébullition; autrement on pourrait craindre de ne pas lui fournir assez de chlore. Quand l'expérience a été bien conduite, l'acide chlorhydrique con-

---

(1) Cet écoulement constant s'obtient aisément en prenant pour réservoir un flacon à robinet muni d'un tube Mariotte, ou toute autre disposition analogue.

densé ne contient ni arsenic, ni chlore (1), ce dont il est facile de s'assurer à l'aide de l'appareil de Marsh et de l'indigo (2). L'acide est arsénifère si la proportion de chlore a été insuffisante, et il est chloré si elle a été au contraire trop considérable par rapport au cuivre employé. En général, par ce moyen, il est facile d'obtenir en trois heures 1 $\frac{1}{2}$ litre d'acide fumant, en opérant sur 5 litres d'acide chlorhydrique du commerce à 21 degrés Baumé, et $\frac{1}{2}$ litre d'eau distillée. Soit un rendement d'un peu plus d'un quart de l'acide employé (3).

Préparation de l'acide fumant. Appareil continu. — A l'appareil précédent, très-convenable d'ailleurs pour les laboratoires à cause de son facile maniement, on peut substituer avec avantage l'appareil suivant, dont l'effet est continu et sans perte appréciable d'acide. La fiole est remplacée par une cornue tubulée dont le col se rend dans une allonge courbe remplie de rognures de cuivre, et dont l'extrémité effilée ferme la tubulure d'une autre cornue placée plus bas. La première cornue dite *à réaction* étant chargée d'acide arsénifère additionné de chlorate de potasse, on la chauffe, et, au fur et à mesure que l'acide distille, il est remplacé, comme dans l'appareil précédent, par un filet d'acide muriatique chloré, dirigé au milieu du liquide

(1) Il ne contient jamais de cuivre, mais quelquefois un peu de fer.

(2) Ce dernier essai s'effectue de la manière suivante. On prend 3 centimètres cubes de l'acide suspect, auquel on donne à peine une coloration bleue ou verdâtre en y versant une goutte de sulfate d'indigo faible. Si, malgré une ébullition de quelques minutes, la teinte primitive n'a pas disparu ou ne s'est pas altérée, c'est une preuve de l'absence du chlore. Il peut être utile aussi, comme moyen de contrôle, d'avoir un tube témoin qu'on ne chauffe pas.

(3) L'acide du résidu peut servir à la préparation de l'acide carbonique, de l'hydrogène et du chlore. Dans le cas où la présence du fer ne nuit pas dans l'acide purifié obtenu, on le débarrasse aisément du chlore en y versant du protochlorure de fer ou de la limaille de fer par doses de $0^{gr},2$ à la fois, jusqu'à la disparition du chlore libre.

bouillant à l'aide d'un tube qui traverse la tubulure de ladite cornue. On peut aisément régler l'écoulement de cet acide froid, de telle façon que la quantité qui en arrive remplace exactement celle qui se vaporise, surtout si l'on opère sur une grande surface d'évaporation.

Le gaz chlorhydrique et l'acide hydraté passent ainsi à travers la colonne de cuivre, y déposent le chlore libre qu'ils entraînent avec eux, et s'écoulent dans la seconde cornue accompagnés de chlorure de cuivre. Cette cornue, étant à son tour chauffée, laisse passer à la distillation de l'acide chlorhydrique fumant qu'on condense dans un ballon tubulé ou tout autre récipient muni ou non d'un tube destiné à recueillir dans l'eau le gaz qui pourrait se dégager. De cette façon, l'arsenic reste dans la cornue *à réaction* sous forme d'acide arsénique, et c'est le chlorure de cuivre qui compose le résidu non volatil de la deuxième cornue dite *à épuration*. En réglant sur la marche de la première cornue l'arrivée de l'acide froid et la distillation de l'acide cuprifère du vase à épuration, on obtient sans perte un rendement régulier et continu d'acide fumant non arsénifère. Par cette disposition la nouvelle méthode remplit donc les conditions d'un procédé industriel.

On peut encore se procurer beaucoup plus aisément dans les laboratoires un acide fumant non arsénifère, en distillant, mais sans atteindre l'ébullition, sur un bain de sable chauffé au gaz, l'acide commercial préalablement additionné de chlorate de potasse ($0^{gr},1$ par litre) et enfermé dans une cornue dont le col se rend simplement dans un ballon contenant un peu d'eau. En réglant la chaleur de manière à ne jamais déterminer l'ébullition de l'acide, la partie qui distille n'est pas arsenicale; de plus, l'opération n'exige aucune surveillance et peut marcher seule pendant la nuit. Il est possible de distiller ainsi les quatre cinquièmes de l'acide. On recharge la cornue, sans la vider, avec une elle quantité d'acide commercial additionné de chlo-

rate. Mais le produit obtenu est toujours chloré, surtout au commencement de la distillation. En le traitant par quelques centigrammes de limaille de fer, comme on l'a indiqué plus haut, on le purifie aisément de son chlore, et si la présence du fer dans l'acide était un inconvénient, on le soumettrait de nouveau à la distillation pour l'avoir pur et fumant.

RÉSUMÉ.

Les observations qui font l'objet de ce Mémoire établissent les faits suivants :

I. L'arsenic converti en hydrogène arsénié est instantanément absorbé par le nitrate d'argent dissous dans l'eau, et peut être exactement dosé par ce réactif. On emploie, à cet effet, deux liqueurs titrées, l'une composée d'argent, dont

$$1^{cc} = 0^{gr},0305\ Ag = 0^{gr},01\ Cl = \begin{cases} 0^{gr},00359\ As, \\ 0^{gr},008677\ AsCl^3; \end{cases}$$

l'autre formée de sel marin, dont

$$10^{cc} = 0,^{gr}165\ NaCl = 1^{cc}\ Ag.$$

II. L'hydrogène produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le zinc pur ne présente pas, comme l'hydrogène arsénié, de pouvoir réducteur vis-à-vis du sel d'argent.

III. On dose l'arsenic de l'acide chlorhydrique du commerce en opérant sur 100 centimètres cubes de cet acide, auxquels on ajoute une suffisante quantité d'une dissolution de permanganate de potasse non arsénifère; l'acide est ensuite versé dans un appareil de Marsh, et on absorbe l'arsenic avec 1 centimètre cube ou 2 centimètres cubes de la dissolution titrée d'argent ci-dessus indiquée.

IV. L'arsenic contenu dans l'acide chlorhydrique du

commerce préparé avec de l'acide sulfurique des pyrites varie dans une même fabrication, suivant les phases de la réaction du vitriol sur le sel marin, et selon la place occupée par les bonbonnes dans l'appareil condensateur. L'arsenic est plus abondant dans la première phase que dans la deuxième, et dans les dernières bonbonnes, c'est-à-dire dans celles placées le plus loin du four où se produit l'acide, que dans les premières, d'où il paraît être entraîné par l'acide gazeux. Sa proportion à l'état de chlorure $AsCl^3$ est en moyenne de $0^{gr},036$ par kilogramme, et de $0^{gr},040$ par litre.

V. C'est sous forme de chlorure volatil, et non à l'état d'acide arsénique ou d'acide arsénieux, que l'arsenic existe dans l'acide faible ou concentré.

VI. Au contact de l'acide hydrochlorique, l'acide arsénieux se comporte comme un oxyde métallique, et passe à l'état de chlorure volatil.

VII. Sous l'influence du chlore et de l'eau, le chlorure d'arsenic volatil se transforme rapidement en acide hydrochlorique et en acide arsénique fixe, d'après l'équivalence

$$\underbrace{2\,AsCl^3}_{\text{Chlorure d'arsenic.}} + 4\,Cl + 10\,HO = \underbrace{2\,AsO^5}_{\text{Acide arsénieux.}} + 10\,HCl.$$

VIII. Mais au contact de l'acide chlorhydrique, surtout à chaud, l'acide arsénique paraît, à son tour, éprouver une décomposition, et passe à l'état de chlorure arsénique, moins volatil que le chlorure arsénieux. Toutefois, la volatilisation de ce chlorure ne peut avoir lieu dans les conditions indiquées en présence d'un excès de chlore.

IX. Il suit de là deux moyens faciles de purification de l'acide chlorhydrique arsénifère :

L'*acide faible* s'obtient en faisant bouillir dans une fiole à fond plat l'acide ordinaire, jusqu'à réduction aux deux tiers de son volume primitif.

L'*acide fumant,* au contraire, se prépare en dissolvant préalablement dans l'acide du commerce *le dix-millième* environ de son poids de chlorate de potasse, et le soumettant à la distillation. Le gaz chlorhydrique n'entraine jamais d'arsenic, dans ces conditions, si l'on a soin d'entretenir dans l'acide un léger excès de chlore, en y faisant arriver de l'acide chlorhydrique additionné d'une dose dix fois plus forte de chlorate de potasse que le précédent acide, c'est-à-dire d'*un millième.* Le chlore excédant, qui accompagne le gaz chlorhydrique, est absorbé par le cuivre métallique. Selon la disposition de l'appareil, le procédé de purification est *intermittent* ou *continu.*

Dans le premier cas, on obtient, en acide fumant, un peu plus du quart de l'acide commercial distillé, et, dans le second cas, on retire presque autant d'acide pur et concentré qu'on a employé d'acide arsénifère

On prépare encore, très-aisément et sans perte notable, un acide fumant privé d'arsenic, en distillant, *sans le faire bouillir,* de l'acide du commerce additionné de $0^{gr},1$ de chlorate de potasse par litre. L'appareil se compose d'une cornue chauffée au bain de sable et dont le col se rend dans un ballon contenant très-peu d'eau. Le produit condensé n'est jamais arsénifère, si l'acide d'où il provient n'a pas bouilli; il contient seulement un peu de chlore, dont on le débarrasse par la limaille de fer.

En terminant, je me fais un devoir de signaler l'intelligent concours que m'a prêté, dans ce travail, M. Adolphe Renard, l'un des élèves du laboratoire de chimie de l'École des Sciences de Rouen.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME VII (4e SÉRIE).

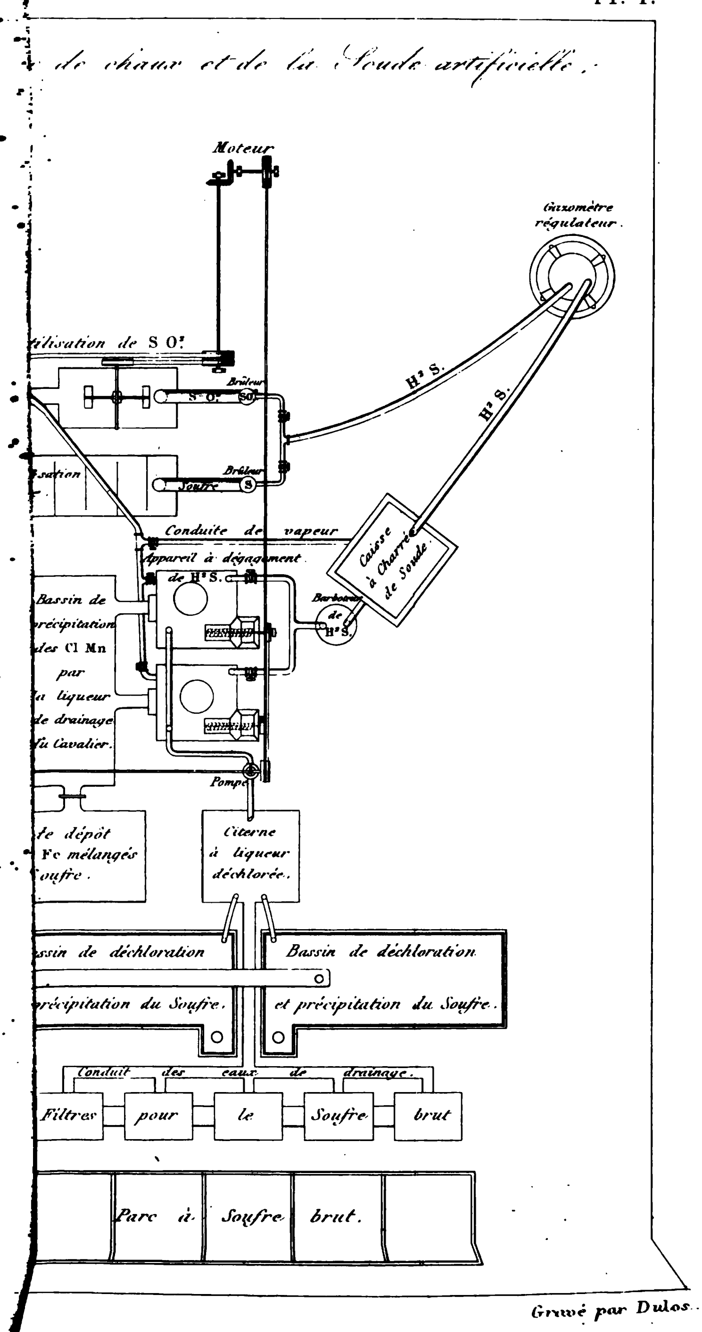
Pages.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SEPTIÈME. (4e SÉRIE.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.





Gravé par Dulos.

M.

Minuit

inuit

uit

